

Farbstoffadsorption
auf Crackkatalysatoren und auf
dotiertem γ -Aluminiumoxyd

von

BARBARA-CHRISTA DADLHUBER

1962

FARBSTOFFADSORPTION AUF
CRACKKATALYSATOREN UND AUF
DOTIERTEM γ - ALUMINIUMOXID

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Barbara-Christa Dadlhuber

aus

München



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. K l e m e n t

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom
Januar 1960 bis Juli 1961 im Physikalisch-
Chemischen Institut der Universität München
angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G.-M. S c h w a b
möchte ich an dieser Stelle für die
Überlassung des Themas, das stets gezeigte
Interesse und für die wohlwollende Förderung
meiner Arbeit herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Dem Andenken meines Vaters

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Theoretische Überlegungen	3
1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Aluminium-Silicium-Katalysatoren	3
2. Vorstellungen über Säure und Base	5
3. Säurestärke auf der Oberfläche fester Substanzen	6
4. Adsorptionsisothermen	8
a) Allgemeines	8
b) Adsorptionsgleichgewicht	10
III. Experimenteller Teil	12
1. Ausgangssubstanzen	12
a) Crackkatalysatoren	12
b) Dotierte Aluminiumoxyde	12
c) Indikatoren	14
2. Adsorptions- und Lösungsgleichgewicht	15
3. Messungen der Adsorption in Durchsicht	16
4. Messungen in Reflexion	18
5. Zeiss-Spektralphotometer	18
6. Beschreibung des Geräts	19
7. Einfüllen der Proben	21
8. Fehlerquellen	21
IV. Ergebnisse	23
1. Adsorption aus Lösungen	23
a) Adsorptionsisothermen der Crackkatalysatoren	23
b) Ermittlung der Zahl der Adsorptionszentren sowie der bedeckten Oberfläche	25
c) Einfluß des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Wassers	27

	Seite
d) Der Einfluß von Butylamin	28
e) Adsorptionsisothermen der dotierten γ -Al ₂ O ₃ - Proben ..	30
2. Reflexionsmessungen	34
a) Reflexionsmessungen an Crackkatalysatoren ...	34
b) Identifizierung der 410 m μ - Bande	35
c) Reflexionsmessungen der mit Butylamin ver- gifteten Proben	36
d) Reflexionsmessungen an dotierten Aluminium- oxyd-Proben	36
V. Diskussion der Ergebnisse	37
1. Crackkatalysatoren	37
a) Wassergehalt und Zentrenart	38
b) Benzalacetophenon	41
c) Möglichkeiten der Adsorption	43
d) Adsorption als Base	46
2. Dotiertes γ -Aluminiumoxyd	47
a) Zentrenart	48
α) Unvollständige Trocknung	48
β) Schwächere Zentren	49
b) Leitungsmechanismus von γ -Al ₂ O ₃	51
α) Eigenleitung	51
β) Störstellenleitung	51
c) Auswirkung des Leitungsmechanismus auf die Adsorption	53
d) Adsorptionsmaximum bei 350 m μ	54
VI. Zusammenfassung	58
VIII. Literaturverzeichnis	60

E I N L E I T U N G U N D P R O B L E M S T E L L U N G

Die Wichtigkeit des Aluminiumoxyds als Katalysator ist weitgehend bekannt. Sowohl als Träger als auch als Partner in Mischkatalysatoren besitzt es in vielen katalytischen Prozessen in der Industrie große Bedeutung (z.B. Isomerisation, Alkylierung, katalytisches Cracken). Trotz der häufigen Verwendung von Al_2O_3 weist die Literatur überraschend viele Widersprüche betreffs seiner katalytischen Aktivität auf (Lit. 1 - 8).

Um die Azidität des Aluminiumoxyds zu erforschen, wurden verschiedene physikalische Methoden verwandt, so z.B. Titration mit Butylamin (Lit. 9), mit Dioxan (Lit. 10) oder Einbringen in eine Ammonium-Acetat-Lösung (Lit. 11). Ebenso bekam man Ergebnisse aus der Chemisorption von gasförmigem Ammoniak. All diese Methoden ergaben Werte, die sich annähernd mit denen der Si-Al Katalysatoren vergleichen ließen.

Dagegen konnte Walling (Lit. 12) mit einer Indikatormethode, die die Festkörperazidität feststellen sollte, nicht einmal eine leichte Säurefunktion der Oberfläche nachweisen.

Demgegenüber konnte im letzten Jahrzehnt durch Anwendung vieler Untersuchungsmethoden die katalytische Wirkung von Crackkontakten (Al_2O_3 - SiO_2 ; MgO - SiO_2) dem Verständnis nähergebracht werden. Dabei kam besonders die Einführung des Begriffs "Säurefunktion bestimmter Festkörperoberflächen" gelegen, die den Anschluß an die bereits bekannte Säurekatalyse bei Kohlenwasserstoffreaktionen (Lit. 13) brachte. Es gibt jedoch auch hier eine Reihe sich widersprechender Ansichten und Versuchsergebnisse.

Nach Arbeiten von Benesi (Lit. 14) über Adsorption von Hammet-Indikatoren an Crackkatalysatoren, Silicagelen, und Metalloxyden, sowie nach Reflexionsmessungen von Weitz (Lit. 15) und Kortüm (Lit. 16) an verschiedenen Sulfaten und Oxyden soll hier versucht werden, durch Farbstoffadsorption nähere Aufschlüsse über die Art und die Stärke der Adsorption an der Oberfläche von reinem γ -Al₂O₃, dotiertem γ -Al₂O₃ und von verschiedenen Crackkatalysatoren zu erhalten.

II. THEORETISCHE ÜBERLEGUNGEN

1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Aluminium-Silicium-Katalysatoren

Noch vor einigen Jahrzehnten war die Ansicht weit verbreitet, daß der Al-Si-Katalysator ein Gemisch von Al_2O_3 und SiO_2 darstelle (Lit. 17,18). Als dann bekannt wurde, daß sowohl Al_2O_3 als auch SiO_2 eine geringe Crackaktivität haben, war lange Zeit unklar, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kombination der beiden Oxyde verantwortlich für die hohe Aktivität seien.

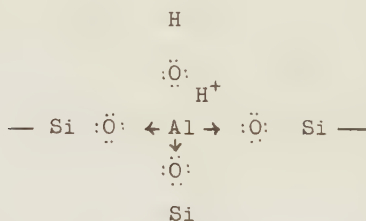
Der Al-Si-Katalysator ist ein amorphes Pulver, das nicht in kristallinen Zustand überführt werden kann, ohne dabei einen merkbaren Verlust an Aktivität und grundlegende chemische Änderungen zu erfahren. Man kann deshalb Methoden, die kristallines Material voraussetzen, nicht verwenden. So waren nur Aufschlüsse aus der Chemie der Herstellung und aus seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erhoffen.

Versuche von TAMELE und RYLAND (Lit. 19) zeigten, daß man die stärkste Aktivität bekommt, wenn man ein frisches neutrales Sol von Siliciumoxyd mit einem frischen neutralen Sol von Aluminiumoxyd mischt. Ihre weiteren Untersuchungen (Lit. 20) führten zu folgenden Aussagen: Die Komplexsäure kommt durch die Kondensation der OH-Gruppen des primären Hydrolysenprodukts des Al-Ions mit den OH-Gruppen der unvollständig polymerisierten Partikel des SiO_2 -Sols zustande. Dies geschieht derart, daß am Punkt der Al-Bindung die Copolymerisation aufhört, wobei

ein positives Ladungsdefizit hervorgerufen wird. Dieses Ladungsdefizit wird ausgeglichen durch die Anziehung eines monovalenten Kations, wodurch elektrostatische Neutralität gewährleistet ist. Da im sauren Medium des Al-Ions (Koordinationszahl 6) zumeist nur drei OH-Gruppen aufgenommen werden können, kann man ein neutrales Kondensationsprodukt erwarten.

Die Erscheinung der Azidität ist zweifelsohne auf die Tendenz des Al-Atoms zurückzuführen, ein Elektronenpaar zu bekommen, um seine π -orbitals aufzufüllen.

Im Extremfall sieht ein Modell so aus:



Die Pfeile zeigen dabei die Verschiebung der Elektronen durch die Anwesenheit der Silikationen.

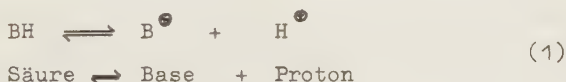
Im wasserhaltigen Medium kommt das Elektronenpaar aus dem Wasser, und die Hydroxylgruppe wird ein Teil der festen Struktur, wobei das H-Ion durch elektrostatische Anziehung nicht allzufest gebunden ist.

Im vollkommen entwässerten Zustand wird nach Tamele die Katalysatoroberfläche eine Lewis-Säure, ein Elektronenakzeptor.

2. Vorstellungen über Säure und Base

Seit den dreißiger Jahren ist man gewöhnt, den Begriff Säure und Base im Sinne der Brønsted'schen Theorie zu gebrauchen (Lit. 21). Dies änderte sich 1938, als G. N. Lewis (Lit. 22) seine spezielle Elektronentheorie für Säuren und Basen erneuerte. Es fasste Säuren als Elektronenpaarakzeptoren und Basen als Elektronenpaardonatoren auf.

Nach BRØNSTED und LOWRY (Lit. 23) sind Säuren jene Molekülarten, die in der Lage sind, ein Proton abzuspalten (Protonendonatoren) und Basen Molekülarten, welche Protonen zu binden vermögen (Protonen-Akzeptoren). Die Reaktionen sind durch folgendes Reaktionsgleichgewicht miteinander verknüpft:



Die angegebenen Ladungen geben dabei nur die Änderung der Ladungen bei einer Art von prototropen Reaktion an.

Nach Lewis ist eine Base eine Verbindung, die ein einsames Elektronenpaar besitzt, das für die Bildung einer koordinativen Bindung zur Verfügung gestellt werden kann. Eine Säure ist dagegen jene Verbindung, die ein solches Elektronenpaar in die Valenzschale eines ihrer Atome aufnehmen kann; (die Säure hat damit gewöhnlich unvollständige Elektronenkonfiguration).

Diese Definitionen, die in mancher Beziehung in Widerspruch miteinander stehen (Lit. 24) konnten durch neue Nomenklatur-

vorschläge von BJERRUM (Lit. 25) in Beziehung gebracht werden: Die Säure bleibt danach im Sinne von BRØNSTED und LOWRY als Protonendonatoren definiert, während die Protonenfreien Lewis-Säuren, die ja mit Basen unter Bildung koordinativer Bindungen reagieren können, als "Antibasen" bezeichnet werden.

3. Säurestärke auf der Oberfläche fester Substanzen

Die aussichtsreichste Grundlage, um Säurestärken verschiedener Medien zu vergleichen, erscheint die Fähigkeit, ein Proton an eine neutrale Base abzugeben.

HAMMET und DEYRUP (Lit. 26) definierten hierzu die H_0 -Funktion

$$H_0 = -\log a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (2)$$

wobei: a_{H^+} = Aktivität des Wasserstoff-Ions

f_B, f_{BH^+} = Aktivitätskoeffizient einer neutralen Base und ihrer konjugierten Säure

Der Wert der H_0 -Funktion setzt sich zusammen aus:

- a) der Tatsache, daß, wie es die Theorie für Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante verlangt, der Wert f_B/f_{BH^+} im wesentlichen unabhängig ist von einer speziell benützten Base,
- b) aus der Tatsache, daß die Hinzufügung eines Protons zu einem ungeladenen reagierenden Molekül der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Vielzahl von säurekatalysierten Reaktionen selbst ist, oder dem vorausgeht. Dies gibt eine Grundlage, um die Geschwindigkeit säurekatalysierter Reaktionen verschiedener Media zu vergleichen.

Weiterhin kann man, wie von LEWIS und BIGELEISEN (Lit. 27) hervorgehoben, das Maß für die Fähigkeit eines Lösungsmittels, eine Base in ihre konjugierte Säure zu verwandeln, ebensogut auf Medien ausdehnen, die "Lewis-Azidität" enthalten, wie bisher auf Protonendonatoren, (obwohl hier die H_O -Funktion eine andere Bedeutung hat).

In der Tat haben diese Autoren die Farbänderung von Indikatoren in starker und rauchender H_2SO_4 interpretiert als wenigstens unvollständige Bildung eines Indikator- SO_3 -Komplexes.

Die Tragweite und der Erfolg der H_O -Funktion-Auffassung für die Azidität in homogenen Medien führte zu einer ähnlichen Definition für die Azidität einer Festkörperoberfläche: "die Fähigkeit einer Oberfläche, eine adsorbierte neutrale Base in ihre konjugierte Säure zu verwandeln". Im Fall, daß während der Umwandlung der gewöhnliche "Protonen-transfer" vor- kommt, erlaubt dies eine Zuweisung einer H_O -Funktion für die Oberfläche, die identisch ist mit der in Gleichung (2) definierten, mit Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, wie sie den komponenten adsorbierten Schichten entsprechen.

Andererseits bewirkt die Base einen Komplex mit der Oberfläche durch die Wirkung des Gitters, das dann die Eigenschaft einer Lewis-Azidität hat.

Die H_O -Funktion heißt dann

$$H = -\log a_A \cdot f_B/f_{AB} \quad (3)$$

a_A = Aktivität der Lewis-Säure oder des Elektronenakzeptors.

Die Nützlichkeit einer Definition der Säurestärke hängt ab, wie im homogenen Fall, von der Konstanz des Aktivitätsverhältnisses, d.h. von der Existenz eines Aktivitätsbereichs, wie er oben definiert ist für alle Oberflächen, ganz gleich welche neutrale Base man damit in Zusammenhang bringt.

Weiterhin jedoch kommen Oberfläche, Porengröße und andere Größen, die in Verbindung mit der Chemie und der Physik der Oberfläche stehen, in Betracht.

4. Adsorptionsisothermen

a) Allgemeines

Die Oberflächenadsorption läßt sich dann durch die Langmuir'sche Gleichung (Lit. 28 - 30) beschreiben, wenn man die Adsorptionszentren als gleichartig annimmt.

$$a = \frac{z \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4)$$

a = Anzahl der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle

z = Zahl der Adsorptionszentren

c = Konzentration des Adsorptivs (Moleküle/cm³)

$b = w \cdot e^{\lambda/RT}$ mit

v = mittleres Adsorptionsvolumen eines Zentrums

= Adsorptionswärme

T = Versuchstemperatur

w = a-priori-Wahrscheinlichkeit im Sinne der physikalischen Statistik (= 1 in der weiteren Betrachtung) (Lit. 31)

Empirisch läßt sich die Langmuir'sche Formel für die Konzen-

trationsabhängigkeit der Adsorption nur selten finden.

Oft läßt sich aber die Adsorptionsisotherme gut durch die Freundlich'sche Potenzgleichung (Lit. 32) wiedergeben.

$$a = K c^n \quad (n < 1) \quad (5)$$

Dabei kommt K und n keine physikalische Bedeutung zu.

Obige Formel wird jeweils auch nur als Näherungsgleichung angesehen. Die Formel behält über mehrere Zehnerpotenzen ihre Gültigkeit, was unter anderem ERBACHER (Lit. 33) an der Adsorption von Bleitionen an Silber nachweisen konnte. Hier konnte er mit Sicherheit nachweisen, daß er sich im Gebiet kleiner Belegungsdichte befindet, was bedeutet, daß ein gegenseitiges Stören der adsorbierten Moleküle sehr unwahrscheinlich ist. Gerade dann sollte aber auch die Langmuir'sche Formel anwendbar sein, wobei $a \sim c$ ist, da $bc \ll 1$, also $n = 1$

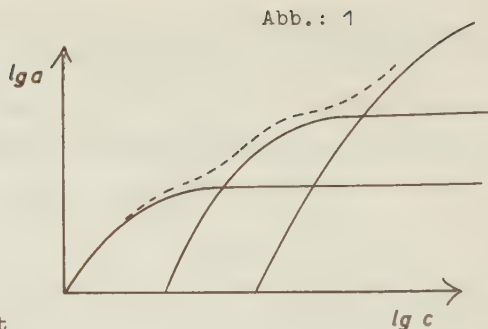
Dies sollte Gerade mit der Steigung $n = 45^\circ$ bei logarithmischen Auftragen ergeben. Man bekommt aber eine Kurve, die der logarithmischen Gleichung

$$\log a = n \log c + \log K \quad n < 1 \quad (5a)$$

entspricht, mit $n \neq 1$

Diese Abweichung von dem theoretisch zu erwartenden Neigungswinkel der $\log a - \log c$ Kurven von 45° läßt sich nach CREMER und FLÜGGE durch die Annahme erklären, daß die Adsorption nicht nur an einer Art von Zentren vor sich geht, sondern an verschiedenen Zentren. Die Belegung schreitet hierbei von Zentren hoher Adsorptionsenergie zu Zentren niederer Adsorptionsenergie fort.

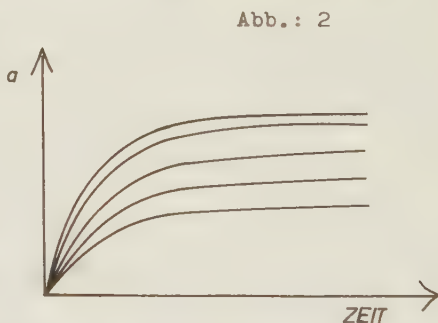
Die Langmuir'schen Isothermen der einzelnen Zentren überschneiden sich, und es resultiert eine einhüllende Isotherme.



b) Adsorptionsgleichgewicht

Bringt man eine Farbstofflösung geringer Konzentration (Lit. 34) in Berührung mit einem unlöslichen Adsorbens und beobachtet die Zeitabhängigkeit der absorbierten Menge, so bekommt man Kurve I. Wiederholt man den

Versuch bei höheren Konzentrationen, so wird der anfängliche Anstieg steiler, und das Gleichgewicht der adsorbierten Menge setzt bei immer früheren Zeiten ein, bis schließlich bei einer



bestimmten Lösungs-Konzentration die Geschwindigkeit des Anstiegs weiter zunimmt, während das Gleichgewicht bei einem konstanten Sättigungswert stehen bleibt. (Sättigungswert a der unimolekularen Schicht.)

Die eigentliche Adsorptionsisotherme erhält man nun, wenn man aus dem waagerechten Teil der Adsorptionskurven den Wert der adsorbierten Menge gegen die zugehörige Endkonzentration aufträgt.

Jedoch weichen die praktischen Fälle sehr von diesem Ideal-

fall ab. Eine geringe Löslichkeit des Adsorbens ergibt Änderungen in der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche. Es kommt in porösen Körpern auch zu einer Nachdiffusion der Farbstoffmoleküle in die inneren Hohlräume, die bei der ersten raschen Diffussion frei bleiben. Weiterhin können Adsorbenspartikel durch langes Stehen zerfallen. Sehr häufig bilden sich aber nach anfänglichem Gleichgewicht multimolekulare Schichten aus, die ihrerseits wieder eine Sättigung erreichen können.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangssubstanzen

a) Crackkatalysatoren

Es fanden drei Crackkatalysatoren Verwendung:

msA - 3 Aerocat. Cracking Catalyst (Approx. 24 % Al_2O_3
von Shell Development Company)

Davison F - 1 Silica - Alumina Cracking Catalyst
(Atlantic Co.)

B - 926 Regenerierter Katalysator (Mobil - Oil A.G.)
(granuliert)

b) Dotierte Aluminiumoxyde

Es wurden an folgenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Dotierungen Adsorptions-
versuche vorgenommen:

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+	4 % Li_2O	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+	4 % ZnO
	+	4 % MgO		+	3 % SiO_2
	+	3 % NiO		+	2 % GeO_2
	+	2 % Cu_2O		+	4 % Nb_2O_5
	+	0,2 % BeO		+	0,4 % BeO
	+	1 % BeO		+	2 % BeO
	+	3 % BeO		+	4 % BeO
	+	0,2 % V_2O_5		+	0,4 % V_2O_5
	+	2 % V_2O_5		+	3 % V_2O_5

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+ 0,2 % ZrO_2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+ 0,4 % ZrO_2
	+ 1 % ZrO_2		+ 2 % ZrO_2
	+ 3 % ZrO_2		+ 4 % ZrO_2

Als Ausgangsmaterial für die einzelnen Dotierungen von Al_2O_3 wurden Bayerit R. D. 6176 bzw. R. D. 6506 verwendet. Dieses $\text{Al}(\text{OH})_3$ lag als weißes Pulver vor und wurde von der Firma Peter Spence, Widnes (England) zur Verfügung gestellt.

Um das $\text{Al}(\text{OH})_3$ in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu überführen, wurde es in offenen Pythagorastiegeln im Simon-Müller-Ofen unter Luftzutritt innerhalb einer Stunde auf 820°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur eine Stunde belassen. Bei dieser Prozedur wurde das chemisch gebundene wie auch das adsorbierte Wasser größtenteils ausgetrieben. Anschließend wurde das entstandene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf 150°C abgekühlt und sofort in dicht schließende Polyäthylflaschen abgefüllt. Damit wurde erreicht, daß das hygroskopische Oxyd möglichst wenig Wasser anziehen konnte.

Der Glühverlust von Bayerit betrug nach einer Stunde (Glüh-temperatur 820°C) 31,8 %. Der verwendete Bayerit war also wasserärmer als der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ entspricht (theoretischer Glühverlust 34,6 %) oder, was das Wahrscheinlichere war, das entstandene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hielt bei seiner Abbautemperatur von 820°C noch etwas Wasser fest, eine Erscheinung, die in der Literatur oft genannt wird.

Die Dotierungen wurden in Form ihrer Oxyde dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beigegeben. (Einzige Ausnahme bildete Lithium, das als Carbonat beigegeben wurde). Zur Vermischung des Aluminiumoxyds mit

dem jeweiligen Dotierungsoxyd wurde letztgenanntes vorgegeben und Al_2O_3 in wachsender Mengen unter ständigem Verreiben in einer Reibschale langsam zugeschüttet. Die Reibzeit wurde auf eine Stunde ausgedehnt, um bestmögliche Vermischung beider Komponenten zu gewährleisten. Die so entstandenen Pulver wurden im Pythagorastiegeln im Simon-Müller-Ofen wieder unter Luftzutritt 10 Stunden auf 820°C geglüht, langsam abgekühlt und noch warm weiterverwendet.

Als Grundlage für die Dotierungsberechnung wurde in jedem Fall bei 1 % Dotierung ein Atom Dotierungsmaterial auf 99 Atome Aluminium gerechnet, bei 2 % Dotierung 2 Atome auf 98 Atome Aluminium u.s.f., d.h. daß bei 1 % Dotierung jedes hundertste Aluminiumatom durch ein Fremdatom ersetzt ist. Bei 2 % kommt auf jedes fünfzigste Aluminiumatom ein eingebautes Atom.

c) Indikatoren

Da Crackkatalysatoren als stark sauer bekannt sind, kamen als Indikatoren in erster Linie Benzalacetophenon und Antrachinon in Frage.

Benzalacetophenon: Bruttoformel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{pK}_a = - 5,6$, entspricht 71 % H_2SO_4

Antrachinon: Bruttoformel: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$
 $\text{pK}_a = - 8,2$, entspricht 90 % H_2SO_4

Beide Indikatoren zeigen im sauren Medium tiefgelbe Farbe, in ihrer benzolischen Lösung nur leichte Gelbfärbung. Die Indikatoren wurden von der Firma Schuchardt, München p. a. geliefert.

0,100 g Indikator wurden jeweils in 100 ml Benzol gelöst. Im

weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Konzentration mit 0,1 % bezeichnet. 0,050 g Indikator auf 100 ml Benzol entspricht damit einer 0,05 % Benzalacetophenon bzw. Antrachinonlösung.

2. Adsorption und Lösungsgleichgewicht

Um physikalisch adsorbiertes und chemisorbiertes Wasser von den Oberflächen der zu untersuchenden Proben möglichst nachhaltig zu vertreiben, wurden sämtliche Proben ausgeheizt. Dabei wurde die Ofentemperatur langsam innerhalb von zwei Stunden auf 820 °C gebracht und 10 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Nach langsamen Abkühlen wurden die Proben noch warm weiterverwendet, um den Feuchtigkeit Zutritt möglichst niedrig zu halten.

Durch Vorproben hatte sich ergeben, daß ein Zugabe von 0,01 - 0,1 % Benzalacetophenon, gelöst in Benzol, gut meßbare Quantitäten gab, in deren Bereich auch zumeist die Sättigungsgrenze zu finden war.

Von einem Katalysator wurden je 10 Proben zu 0,250 g ausgewogen, zu denen sofort 5 ml frischbereiteter Benzalacetophenonlösung, die eine Konzentration zwischen 0,01 - 0,1 % hatte, gegeben wurde. Die Gefäße wurden sofort sorgfältig verschlossen und die Proben gut mit der benzolischen Lösung durch Schütteln vermischt.

Desgleichen wurden zu verschiedenen Crackkatalysatorproben neben der Benzalacetophenonlösung in bestimmten Konzentrationen Butylamin zugegeben, (1/4 und 1/2 äquivalent), berechnet auf Benzalacetophenon, ansonsten wurde aber streng darauf geachtet, daß bei allen Versuchen die gleichen Bedingungen herrschten.

Es stellte sich dennoch heraus, daß bis zur endgültigen Einstellung des Gleichgewichts 10 - 14 Tage vergingen, obwohl die Proben mehrmals am Tage gut durchgeschüttelt wurden.

Analoge Mischungen wurden mit Antrachinon, gelöst in Benzol, vorgenommen. Auch hier blieben die Proben bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes 14 Tage stehen.

3. Messungen der Adsorption in Durchsicht

Da einleitende Reflexionsmessungen nicht zu den gewünschten eindeutig reproduzierbaren Ergebnissen führten, was durch die Schwierigkeit bedingt war, daß bei derartigen Messungen der reguläre Streuanteil, durch die Korngröße hervorgerufen, (Lit. 35) und die Kubelka-Munk Funktion (Lit. 36) zu berücksichtigen sind, wurde, um die adsorbierte Menge zu bestimmen, die noch in Lösung befindliche Benzalacetophenon - Konzentration gemessen.

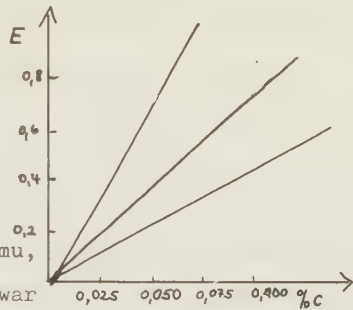
Dazu wurde aus oben erwähnten Proben die Flüssigkeit abgegossen, zentrifugiert, um restliche in der Lösung befindliche Katalysatorpartikel, die die Messungen stören könnten, auszuschließen, und in genormten Küvetten im Zeiss-Spektralphotometer PNQ II gemessen. Als Vergleichsstandard diente in jedem Falle Benzol, das ebenfalls zuerst mit dem jeweiligen Katalysator in Berührung gebracht wurde, um, vor allem beim Crackkatalysator, dessen genaue Zusammensetzung uns zumeist unbekannt war, Messungen eventueller Sekundärreaktionen auszuschließen. Dabei mußte ständig darauf geachtet werden, daß der benzolischen Lösung möglichst wenig Gelegenheit zum Verdunsten gegeben wurde.

Gleichzeitig wurden von Benzalacetophenonlösungen Eichkurven aufgenommen, um von der gemessenen Extinktion auf die Konzentration schließen zu

Abb.: 3

können. Man erhielt beim Auftragen in Erfüllung des Beer'schen Gesetzes Geraden, (siehe Abb. 3).

Als günstigste Wellenlängen erwiesen sich 380, 370, 360, 350 mu, da man hier nahegenug am Maximum war (310 mu), aber dennoch in einem Bereich, wo man ohne weitere Verdünnung der Meßlösung auskommen konnte.



Es wurde jeweils die Extinktion in allen vier Wellenlängen gemessen, um bei der Auswertung von eventuellen Abweichungen und Ungenauigkeiten extrapolieren zu können.

Die Adsorption wurde nach folgender Formel berechnet:

$$A = \frac{\Delta c \cdot V}{g} \quad (6)$$

A = adsorbierte Menge

Δc = Molaritätsverminderung der Lösung
(Anfangskonzentration - Endkonzentration)

V = Volumen der Lösung

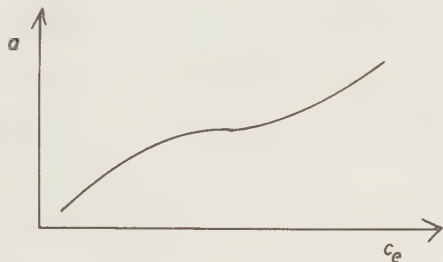
Abb.: 4

g = Gewicht des Adsorbens

Das Auftragen von A gegen

c_e (c_e = Endkonzentration)

ergab die gewünschte Adsorp-



tionsthermen, in der Art von Abb. 4.

4. Messungen in Reflexion

Die in den Gläsern zurückgebliebene Katalysatormenge wurde nun zunächst in Luft getrocknet. Dies nahm durchschnittlich 5 - 6 Tage in Anspruch. Anschließend wurden die Proben eine Woche in einem mit P_2O_5 beschickten Exsiccator belassen. Versuche, die Trocknung durch Erwärmen der benzolfeuchten Substanzen in einem Wasserbad (35 - 40 °C) zu beschleunigen, bewährten sich nicht. Es traten dabei nicht weiter verfolgte Unregelmäßigkeiten auf, die sich in wirr durcheinander liegenden Meßkurven äußerten und sich niemals reproduzieren ließen.

Die getrockneten Proben wurden ebenfalls im Spektralphotometer PNQ II von Zeiß mit Reflexionsansatz gemessen. Als Vergleichsstandard dient hier die jeweils trockene Originalsubstanz, um Vergleiche zwischen den einzelnen oft leicht gefärbten Proben zuzulassen. Es wurde die Extinktion zwischen 450 und 330 mμ aufgenommen.

5. Zeiß-Spektralphotometer

Die Extinktionsmessungen wurden im lichtelektrischen Spektralphotometer PNQ II von Zeiß aufgenommen. Für die Reflexionsmessungen wurde an Stelle der für die Aufnahme von Lösungsspektren vorgesehenen Leuchte eine bewegliche Tischlampe verwendet. Für die Halterung der Proben war ein Zusatzgerät vorhanden. Die Aufstellung der Apparatur wurde festgelegt und für alle Reflexionsmessungen konstant gehalten. Für die Aufnahmen

in Durchsicht waren durch die Konstruktion der Geräteteile auf der optischen Bank keine Verschiebungen möglich, die die Reproduktion der Ergebnisse in Frage stellen konnten.

6. Beschreibung des Geräts

Im Monochromator mit Quarzoptik sind die Prismen in Littrow-Aufstellung angeordnet, wodurch für eine gewünschte Wellenlänge ein Minimum der Ablenkung erreicht wird. Eintritts- und Austrittsspalt sind durch Quarzlinsen abgedeckt. Durch eine Trommel konnten Eintritts- und Austrittsspalt gemeinsam betätigt und die Spaltbreite abgelesen werden. Die durch das Drehen des Prismas ausgewählte Wellenlänge wurde auf einer beleuchteten Skala abgelesen.

Mit dem Austrittsspalt des Monochromators war das Empfängergehäuse verbunden, in dem Photozelle (MC 100 rV) Elektronenvervielfacher (SP 28) und Stabilisatoren für Leuchte und Vervielfacher untergebracht sind. Auf konstante Spannung war bei den Messungen unbedingt zu achten, da schon kleine Schwankungen zu beachtlichen Fehlern führten. Die Aufnahmen wurden deshalb vornehmlich abends und am Wochenende gemacht, wenn das An- und Abschalten der in anderen Laboratorien aufgestellten Motoren weitgehend unterblieb.

Der durch die auffallende Lichtintensität Θ erzeugte Photostrom der Stärke

$$i = \text{const } \Theta \quad (7)$$

wurde durch Sekundäremission multiplikativ vervielfacht. Im An-

Zeigegerät, das noch durch zusätzliche Verstärker ausgestattet ist, kann der resultierende Photostrom nochmals verstärkt werden. Am Galvanometer des Anzeigergeräts wird die Größe des von der auffallenden Strahlungsintensität hervorgerufenen Photostroms abgelesen. Auf der Lichtmarkenskala des Galvanometers ist die dem Photostrom proportionale Extinktion und Durchlässigkeit im logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Die Durchsichtsmessungen wurden mit einer Wasserstofflampe (PMQ II - H 30) durchgeführt. Der Behälter für die Küvetten, der durch Verschieben abwechselnd die Vergleichs- und Meßküvette in den Strahlengang brachte, war auf der optischen Bank festmontiert, dabei traf der Lichtstrahl die Küvetten senkrecht.

Für die Reflexionsmessungen diente ein Zusatzgerät. Ein um die Horizontale schwenkbarer Halterbügel wird durch einen Mittelreiter getragen, an dessen Enden Proben und Vergleichsstandard eingeklemmt werden können. Die Oberfläche der Proben steht dabei ebenfalls senkrecht zum Strahlengang des Monochromators. Durch Umschwenken des Flügels werden abwechselnd Probe und Vergleichsstandard beleuchtet. Der Abstand zwischen Monochromatorspalt und Probenhalter wurde so gewählt, daß das Prisma des Monochromators durch das an der Oberfläche reflektierte Licht voll ausgeleuchtet war. Als günstigster Abstand erwies sich hier eine Entfernung von 15 cm, die während aller Messungen konstant gehalten wurde. Die Pulveroberfläche wurde durch eine Zusatzlampe, die am Deckel des Monochromators befestigt wurde, unter einem Winkel von 30° angestrahlt.

7. Einfüllen der Proben

Die für die Durchsicht in Frage kommenden Küvetten wurden von Zeiß bezogen. Nach jeweiliger gründlicher Reinigung und Trocknung war nur darauf zu achten, daß beim Einfüllen keine Flüssigkeit die Außenwand herunter lief. (Auch nach sofortigem Abwischen verblieb eine leichte Trübung des Glases, was sich als sehr störend erwies). Verschlußkappen hinderten die Flüssigkeit, während der Messung zu verdampfen.

Da sich der sandartige Al- Si-Katalysator allem Pressen widersetzte, mußten Spezialprobenteller für die Reflexion angefertigt werden. Dazu wurde Spezialglas (R - 10 der Firma C. Friedrich, München, bis 250 μ durchsichtig) verwendet. Die Proben wurden nun mit leichtem Druck mit Hilfe des Deckels gegen das Glas gepreßt, um gläichbleibende Dichte des Pulvers im Substanzhalter zu erreichen.

8. Fehlerquellen

Der Hauptfehler dürfte hier in der Vorbehandlung der Substanzen liegen.

Das Entwässern wurde zwar mit großer Umsicht vorgenommen, es ließ sich jedoch nicht vermeiden, daß die Proben beim Zugeben der Indikatorlösung kurz mit Luft in Berührung kamen. Hinzu kommt bei den dotierten Al_2O_3 -Proben die Frage, ob die Fremdzusätze wirklich vollständig in das Al_2O_3 -Gitter eingebaut werden konnten, obwohl durch inniges Vermahlen und umsichtiges Glühen alles Mögliche getan wurde, um einen vollständigen Ein-

bau zu gewährleisten.

Gegen diesen Hauptfehler treten Meßfehler, bedingt durch das Abwiegen der Proben, Ungenauigkeiten beim Zugeben der Benzalacetophenonlösung, die genaue Bestimmung der Lösungskonzentration, die eventuelle Möglichkeit, daß Benzol während des Stehens verdunstet, Ablesefehler beim Messen, weit in den Hintergrund.

Es wurden trotzdem alle Vorkehrungen getroffen, auch diese im Vergleich zu den Hauptfehlern geringfügigen Abweichungen möglichst auszuschalten.

Einen nennenswerten Fehler bot jedoch noch das Einfüllen der Proben für die Reflexionsmessungen. Ist die Oberfläche nicht unbedingt plan, die Substanzen nicht fein genug gemahlen ($\sim 1 \mu$) oder das Meßobjekt nicht gänzlich ausgeleuchtet, so treten Verschiebungen bis zu 10 % auf. Durch vielfache Wiederholung konnte aber dieser Meßfehler auf die Hälfte herabgesetzt werden.

In den Abbildungen wurden folgende Abkürzungen verwendet:

A = Adsorbierte Menge (mg/gr)

c_e = Lösungskonzentration (mg/ml)

K = Katalysator

An = Antrachinon

Be = Benzalacetophenon

E = Extinktion

Bu = Butylamin

λ = Wellenlänge (μ)

Äqu = Äquivalent

σ = Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Al = γ - Al_2O_3

820° = 10 Std. bei 820°C getrocknet

IV. E R G E B N I S S E

1. Adsorption aus Lösungen

a) Adsorptionsisothermen der Crackkatalysatoren

Die Adsorptionsisothermen aller gemessenen Crackkatalysatoren zeigen einen ziemlich einheitlichen Verlauf (Abb. 5 - 9). Die Sättigungsgrenze (= Bedeckung mit der monomolekularen Schicht) ist bei allen Kurven gut zu erkennen.

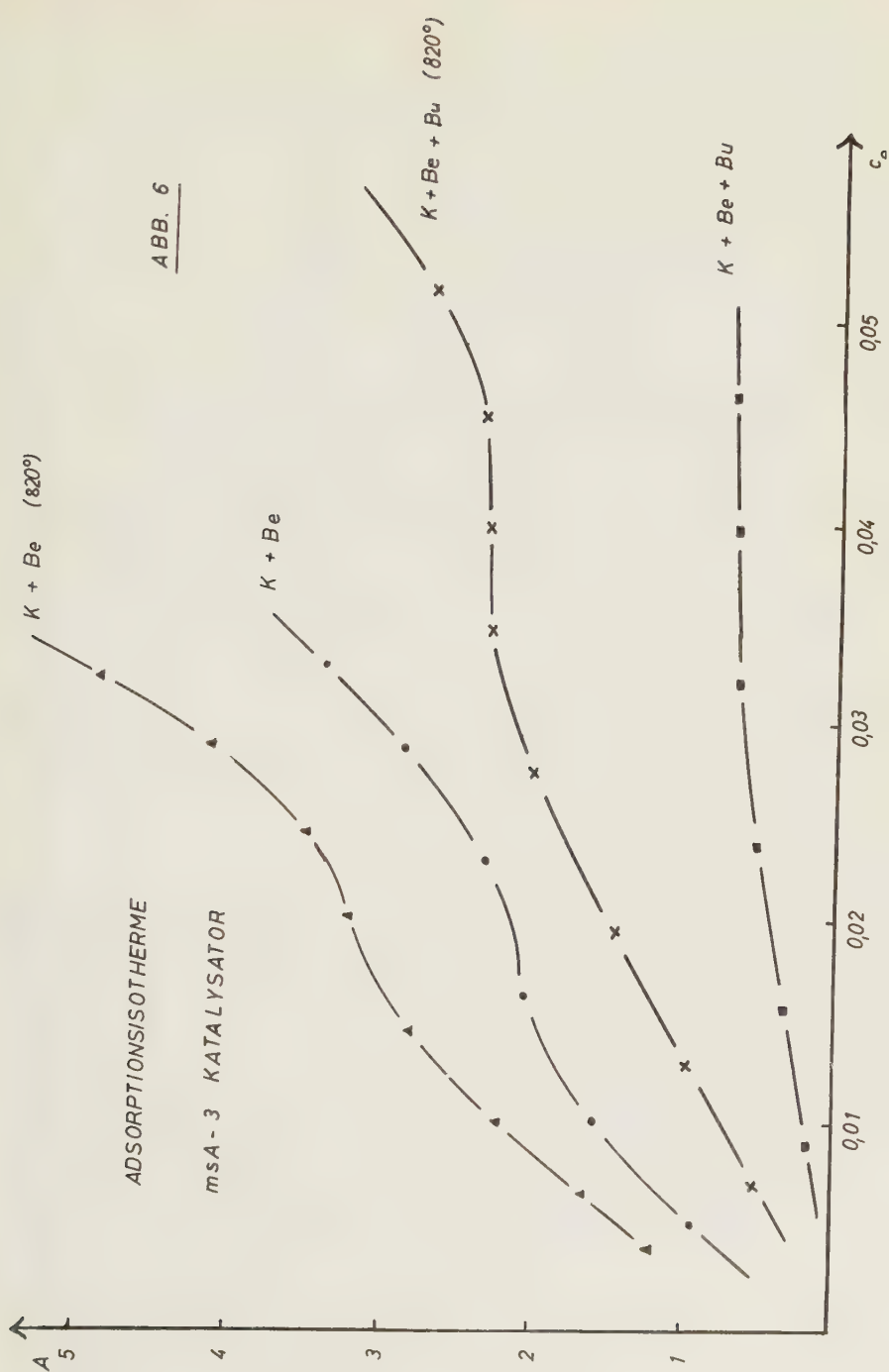
Leider bleibt es doch bei allen Isothermen nicht bei diesem Sättigungswert, und es ist immer noch ein Zweitanstieg, dem häufig noch ein Drittanstieg zu folgen scheint, zu beobachten. Ob es sich dabei um Ausbildung einer bimolekularen Schicht oder um andere Sekundäreffekte handelt, wurde nicht weiter untersucht, und ist auch für die hier vorgenommene Auswertung der Kurven nicht von Bedeutung.

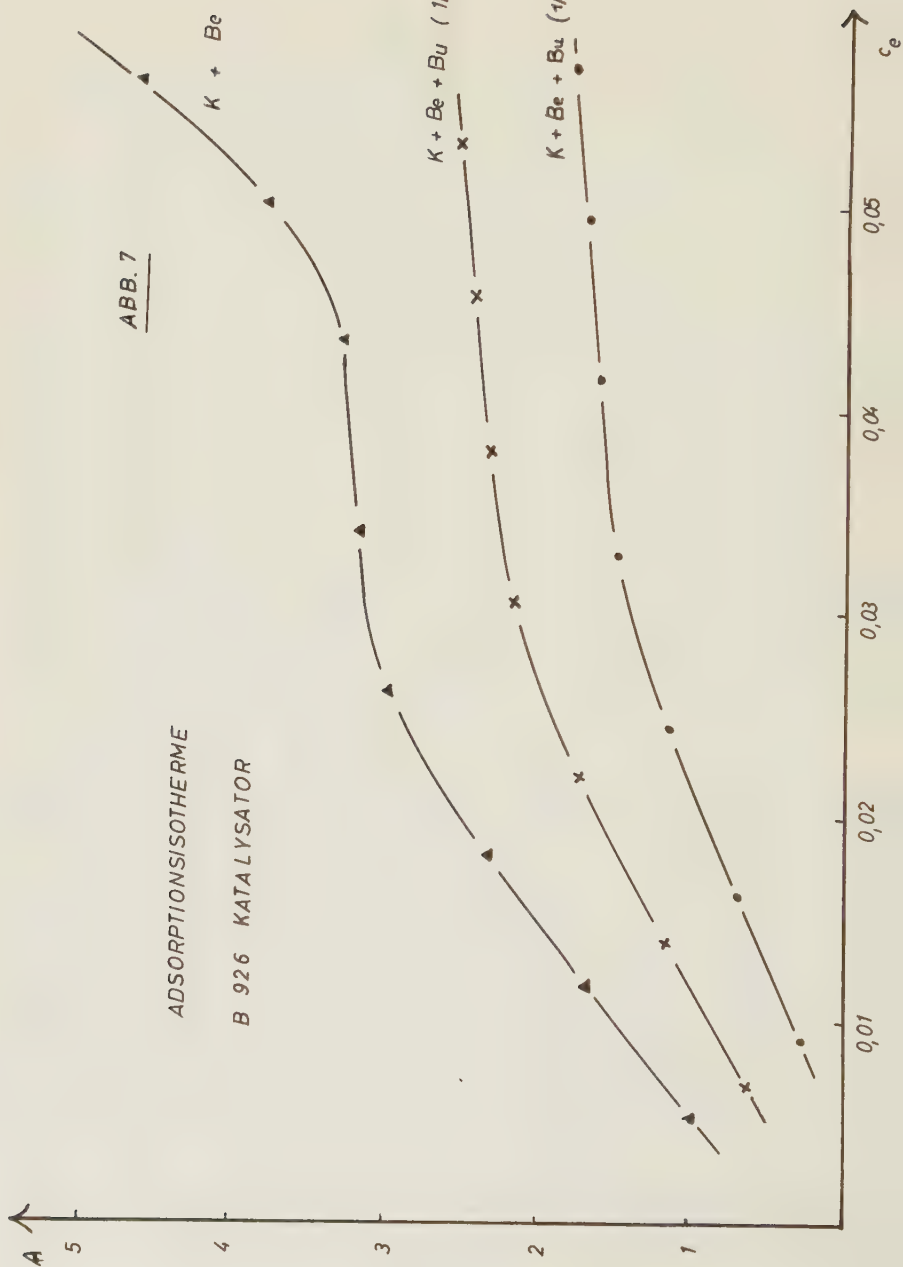


ADSORPTIONSISOTHERME

msA-3 KATALYSATOR

ABB. 6





für ein einziges kugelförmiges Molekül angenähert aus:

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_M^3 = \frac{V_{Mol}}{N_L} \quad (11)$$

$$\text{zu } q_M = \pi \cdot r_M^2 = 1,21 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L} \right)^{2/3} (\text{cm}^2) \quad (12)$$

wobei $V_{Mol} = \frac{M}{\rho}$, das Molvolumen ist und bei Gasen die Dichte im verflüssigten Zustand eingesetzt wird.

Setzt man voraus, daß kugelförmige Moleküle in dichtester Packung die Oberfläche bedecken, so beansprucht jedes Molekül die Fläche eines gleichseitigen Sechsecks, wobei der Radius des einbeschriebenen Kreises gleich dem Molekülradius ist.

Die Fläche des Sechsecks berechnet sich zu:

$$q_M = 3,46 r_M^2 = 1,33 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L} \right)^{2/3} (\text{cm}^2) \quad (13)$$

Die spezifischen Oberflächen, das heißt die Oberflächen, die nach der Sättigungsadsorption durch Farbstoffmoleküle besetzt sind, sind gegenüber der gesamten Oberfläche (nach der BET Methode (Lit. 38) gemessen) sehr gering. Sie betragen für einen bei 820 °C getrockneten Crackkatalysator für eine Bedeckung mit Benzalacetophenon nur ca. 1,5 % der Gesamtoberfläche, für eine Bedeckung mit Antrachinon, dessen p_{Ka} -Wert von -8,2 gegenüber Benzalacetophenon mit $p_{Ka} = -5,6$ noch kleiner ist, sogar nur 0,7 - 0,9 % der Gesamtoberfläche. (siehe Tabelle 2)

Tabelle 2: Prozentuelle Bedeckung der Oberfläche

Adsorbens	Adsorptiv	BET Oberfläche	spez.bed. Oberfl.	Prozent d.Bed.
msA - 3	Benzalacetoph.	390 m ² /g	4,07 m ² /g	1,04 %
	Antrachinon		2,25	0,58
msA - 3 trocken	Benzalacetoph.		5,84	1,50
	Antrachinon		3,56	0,94
F - 1	Benzalacetoph.	400	3,72	0,93
	Antrachinon		1,65	0,41
F - 1 trocken	Benzalacetoph.		6,36	1,45
	Antrachinon		2,70	0,68
B 926	Benzalacetoph.	145	5,66	3,90
	Antrachinon		2,40	1,56

c) Einfluß des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten
Wassers

Der Einfluß der Entwässerung eines Crackkatalysators ist aus Tabelle 2 gut ersichtlich. Wenn man auch nicht mit Bestimmtheit sagen kann, daß der bei 820°C geglühte Katalysator vollkommen wasserfrei ist, zumal er durch die Weiterverarbeitung wieder kurz mit Luft in Berührung kam, so kann man ihn doch als wesentlich trockener gegenüber den zwar unter Verschuß gehaltenen, aber dennoch längere Zeit mit Luft in Berührung gekommenen Proben ansehen. Sowohl der msA-3 als auch der F - 1 Katalysator zeigen innerhalb gewisser Grenzen, sowohl gleiche

Tabelle 1: Adsorbierte Mengen und Lösungskonzentrationen
bei unimolekularer Bedeckung

Crackkatalysator + Benzalacetophenon

Katalysator	Adsorbierte Menge bei Bedeckung der unimol. Schicht	Lösungskonzentration, bei der die Sättigung erreicht ist
msA - 3	2,30 mg/g	$3,9 \cdot 10^{-3}$ mg/ml
msA - 3 trocken	3,30	2,2
F - 1	2,10	2,4
F - 1 trocken	3,60	2,2
B 926	3,20	3,5

Crackkatalysator + Antrachinon

Katalysator	Adsorbierte Menge bei Bedeckung der unimol. Schicht	Lösungskonzentration, bei der die Sättigung erreicht ist
msA - 3	1,50 mg/g	$5,7 \cdot 10^{-3}$ mg/ml
msA - 3 trocken	2,30	2,2
F - 1	1,10	3,5
F - 1 trocken	1,80	3,5
B - 926	1,60	4,0

b) Ermittlung der Zahl der Adsorptionszentren
sowie der bedeckten Oberfläche

Das unmittelbare Ergebnis von Adsorptionsmessungen ist in jedem Falle die Zahl der adsorbierten Moleküle oder Atome je Gramm Adsorbens (N).

Man erhält daraus die Oberfläche auf folgenden Weg:

Man ermittelt zunächst die Zahl der Adsorptionszentren (z) das heißt die Zahl der jeweils bei den gegebenen Versuchsbedingungen an der Adsorption beteiligten Oberflächenzentren je g

$$z = \frac{N}{n} \quad (8)$$

wobei n gleich der Zahl der durchschnittlich von einer Adsorptionsstelle festgehaltenen Adsorptionsmoleküle ist. Ermittelt man die Stelle der Isothermen, bei der gerade eine unimolekulare Bedeckung der adsorbierenden Oberfläche erreicht ist, so ist $n = 1$ zu setzen.

Aus der an dieser Stelle adsorbierten Menge in Mol (a) und der Loschmidt'schen Zahl berechnet sich die Zahl der adsorbierenden Moleküle

$$N = z = a \cdot N_L \quad (9)$$

Um die spezifische bedeckte Oberfläche (O) zu erhalten, muß z mit dem Flächenbedarf (q_M) einer adsorbierten Molekel multipliziert werden

$$O = z \cdot q_M \quad (10)$$

Der Flächenbedarf seinerseits berechnet sich (Lit. 37)

für ein einziges kugelförmiges Molekül angenähert aus:

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_M^3 = \frac{V_{Mol}}{N_L} \quad (11)$$

$$zu \quad q_M = \pi \cdot r_M^2 = 1,21 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L} \right)^{2/3} (cm^2) \quad (12)$$

wobei $V_{Mol} = \frac{M}{\rho}$, das Molvolumen ist und bei Gasen die Dichte im verflüssigten Zustand eingesetzt wird.

Setzt man voraus, daß kugelförmige Moleküle in dichtester Packung die Oberfläche bedecken, so beansprucht jedes Molekül die Fläche eines gleichseitigen Sechseckes, wobei der Radius des einbeschriebenen Kreises gleich dem Molekülradius ist.

Die Fläche des Sechseckes berechnet sich zu:

$$q_M = 3,46 r_M^2 = 1,33 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L} \right)^{2/3} (cm^2) \quad (13)$$

Die spezifischen Oberflächen, das heißt die Oberflächen, die nach der Sättigungsadsorption durch Farbstoffmoleküle besetzt sind, sind gegenüber der gesamten Oberfläche (nach der BET Methode (Lit. 38) gemessen) sehr gering. Sie betragen für einen bei 820 °C getrockneten Crackkatalysator für eine Bedeckung mit Benzalacetophenon nur ca. 1,5 % der Gesamtoberfläche, für eine Bedeckung mit Antrachinon, dessen p_{Ka} -Wert von -8,2 gegenüber Benzalacetophenon mit $p_{Ka} = -5,6$ noch kleiner ist, sogar nur 0,7 - 0,9 % der Gesamtoberfläche. (siehe Tabelle 2)

Tabelle 2: Prozentuelle Bedeckung der Oberfläche

Adsorbens	Adsorptiv	BET Oberfläche	spez.bed. Oberfl.	Prozent d.Bed.
msA - 3	Benzalacetoph.	390 m ² /g	4,07 m ² /g	1,04 %
	Antrachinon		2,25	0,58
msA - 3 trocken	Benzalacetoph.		5,84	1,50
	Antrachinon		3,56	0,94
F - 1	Benzalacetoph.	400	3,72	0,93
	Antrachinon		1,65	0,41
F - 1 trocken	Benzalacetoph.		6,36	1,45
	Antrachinon		2,70	0,68
B 926	Benzalacetoph.	145	5,66	3,90
	Antrachinon		2,40	1,56

c) Einfluß des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten
Wassers

Der Einfluß der Entwässerung eines Crackkatalysators ist aus Tabelle 2 gut ersichtlich. Wenn man auch nicht mit Bestimmtheit sagen kann, daß der bei 820°C geflühte Katalysator vollkommen wasserfrei ist, zumal er durch die Weiterverarbeitung wieder kurz mit Luft in Berührung kam, so kann man ihn doch als wesentlich trockener gegenüber den zwar unter Verschuß gehaltenen, aber dennoch längere Zeit mit Luft in Berührung gekommenen Proben ansehen. Sowohl der msA-3 als auch der F - 1 Katalysator zeigen innerhalb gewisser Grenzen, sowohl gleiche

BET-Oberfläche, als auch gleiche prozentuelle Bedeckung des Katalysators mit Benzalacetophenon sowohl beim wasserreicheren als auch beim wasserarmen Versuch.

Nimmt man die Oberfläche des wasserärmeren Katalysators als 100 %, d. h. daß hier alle Zentren durch den Indikator bedeckt sind, so kann man sowohl für die Bedeckung mit Benzalacetophenon als auch für die Bedeckung mit Antrachinon sagen, daß durch adsorbiertes Wasser 30 - 38 % der Zentren, das heißt besetzbaren Oberfläche durch Wasser für den Indikator inaktiv werden.

d) Der Einfluß von Butylamin

Den Einfluß von Butylamin auf die Adsorption von Benzalacetophenon auf Crackkatalysatoren zeigen die Abbildungen (5 - 7). Butylamin verringert die Adsorption von Benzalacetophenon wesentlich. Es kann also ein Vergifter für die aktiven Katalysator-Zentren betrachtet werden.

Es ist vielleicht interessant in diesem Zusammenhang festzustellen, daß adsorbiertes Wasser einen Katalysator inaktiver macht, als die Zugabe von Butylamin zu einem getrocknetem Katalysator, andererseits erniedrigt aber Butylamin auch noch das Adsorptionsvermögen des wasserhaltigen Katalysators beträchtlich. Abbildungen 5 und 6 zeigen direkt den Einfluß des Butylamins auf die getrockneten und luftfeuchten Proben. Während (Abb.: 7) Wasser dem B 926 Katalysator nichts anhaben kann (entwässerte Proben lieferten hier die gleichen Ergebnisse) werden die Adsorptionszentren durch Butylamin ebenfalls vermindert.

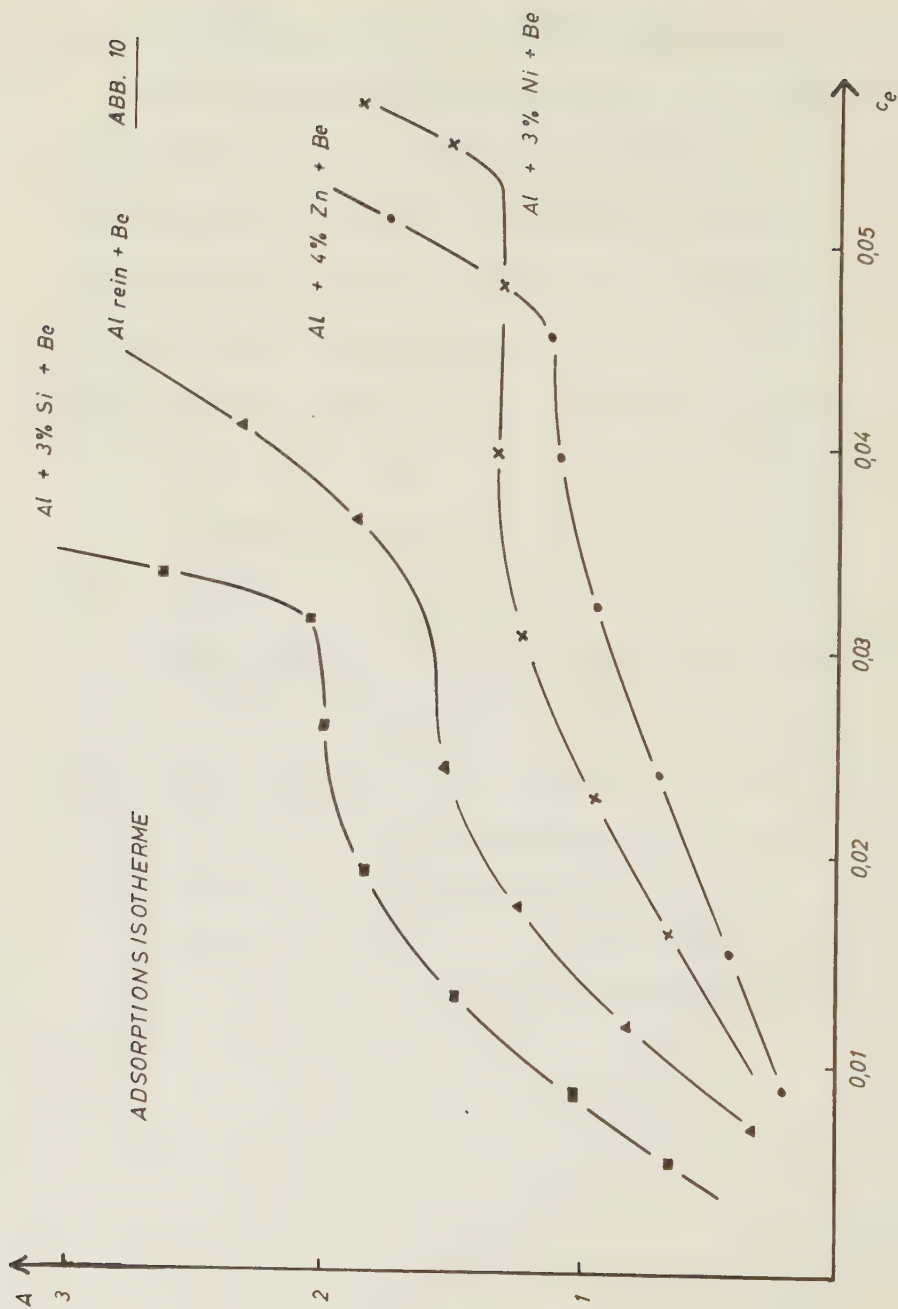
Tabelle 3: Prozentuelle Bedeckung der mit Butylamin vergifteten Katalysatorproben

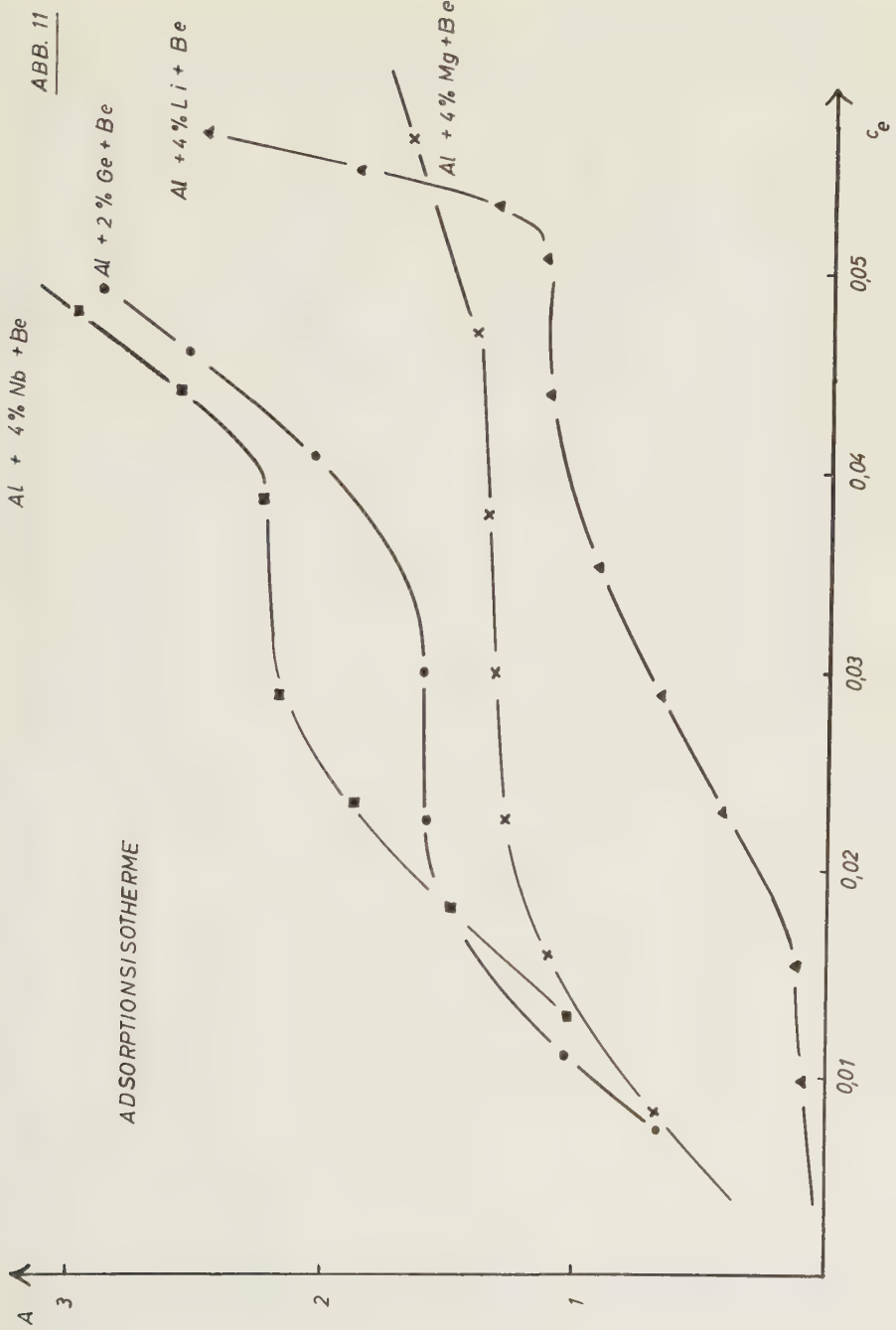
Adsorbens	Adsorptiv	adsorb. Menge	spez.bed. Oberfl.	Prozent d.Bed.
msA - 3	Benzalacetoph.	2,3 mg/g	4,07 m ² /g	1,04 %
	Benz + 1/4 Butyl	1,6	2,82	0,73
	Benz + 1/2 Butyl	0,7	1,24	0,32
msA - 3 trocken	Benzalacetoph.	3,3	5,84	1,50
	Benz + 1/2 Butyl	2,1	3,72	0,96
F - 1	Benzalacetoph.	2,1	3,72	0,93
	Benz + 1/4 Butyl	1,8	3,18	0,80
	Benz + 1/2 Butyl	1,4	2,48	0,62
F - 1 trocken	Benzalacetoph.	3,6	6,36	1,59
	Benz + 1/2 Butyl	2,6	4,60	1,15
B 926	Benzalacetoph.	3,2	5,66	3,90
	Benz + 1/4 Butyl	2,5	4,42	3,05
	Benz + 1/2 Butyl	1,6	2,83	1,95

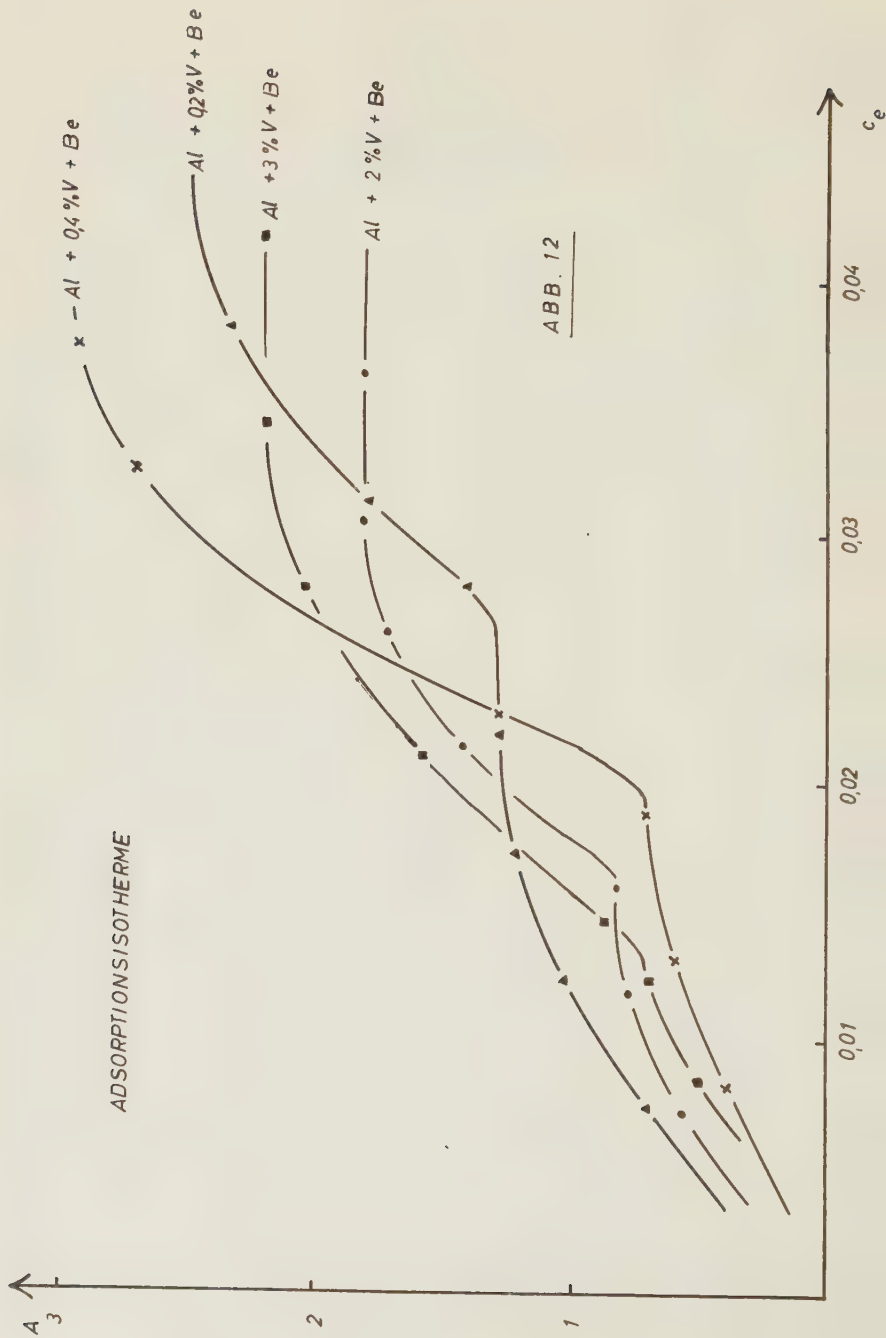
e) Adsorptionsisothermen der dotierten γ -Al₂O₃-Proben

Ebenso wie bei den Crackkatalysatoren zeigen auch die Adsorptionsisothermen des adsorbierten Benzalacetophenons auf γ -Al₂O₃ Proben einen einheitlichen Verlauf. Es sind die Sättigungswerte zumeist gut zu erkennen, das bedeutet, daß die Bedeckung der monomolekularen Schicht auch hier gut abzulesen ist. (Abb. 10 - 14). Die einzige Ausnahme bilden die mit Vanadinoxid (V₂O₅) dotierten Proben, wo neben einem ausgeprägten Sättigungswert noch ein zweiter weniger ausgeprägter Wert auftaucht, der als die Bedeckung der monomolekularen Schicht angesehen werden muß, während es sich bei ersterem schon um eine zweite Schicht handeln muß. Es ist somit erwiesen, wie wichtig es ist, die Isothermen schon von Anfang an Punkt für Punkt durchzumessen, um nicht etwa früh eintretender Sättigungswerte verlustig zu gehen. In Tabelle 4 sind die prozentuellen Bedeckungen nach der bei den Crackkatalysatoren beschriebenen Methode aus der adsorbierten Menge berechnet. Die BET Oberfläche wurde von Herrn Wall an unserem Institut mit der Thermowaage gemessen.

Alle Adsorptionsisothermen wurden nur an hochgeglühten γ -Al₂O₃-Proben gemessen, da lufttrockene Proben keine nennenswerte Adsorption zeigten.







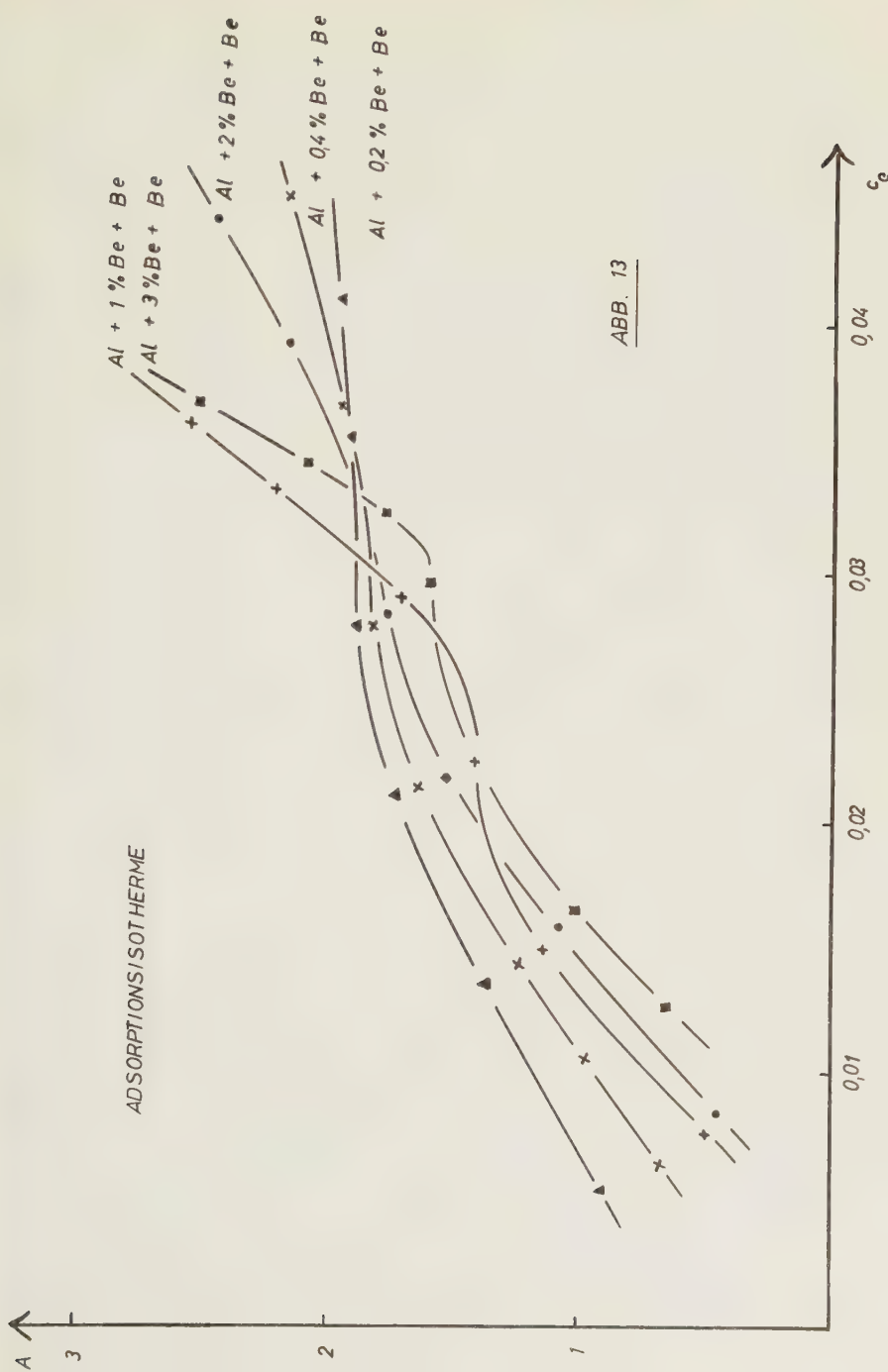


ABB. 13

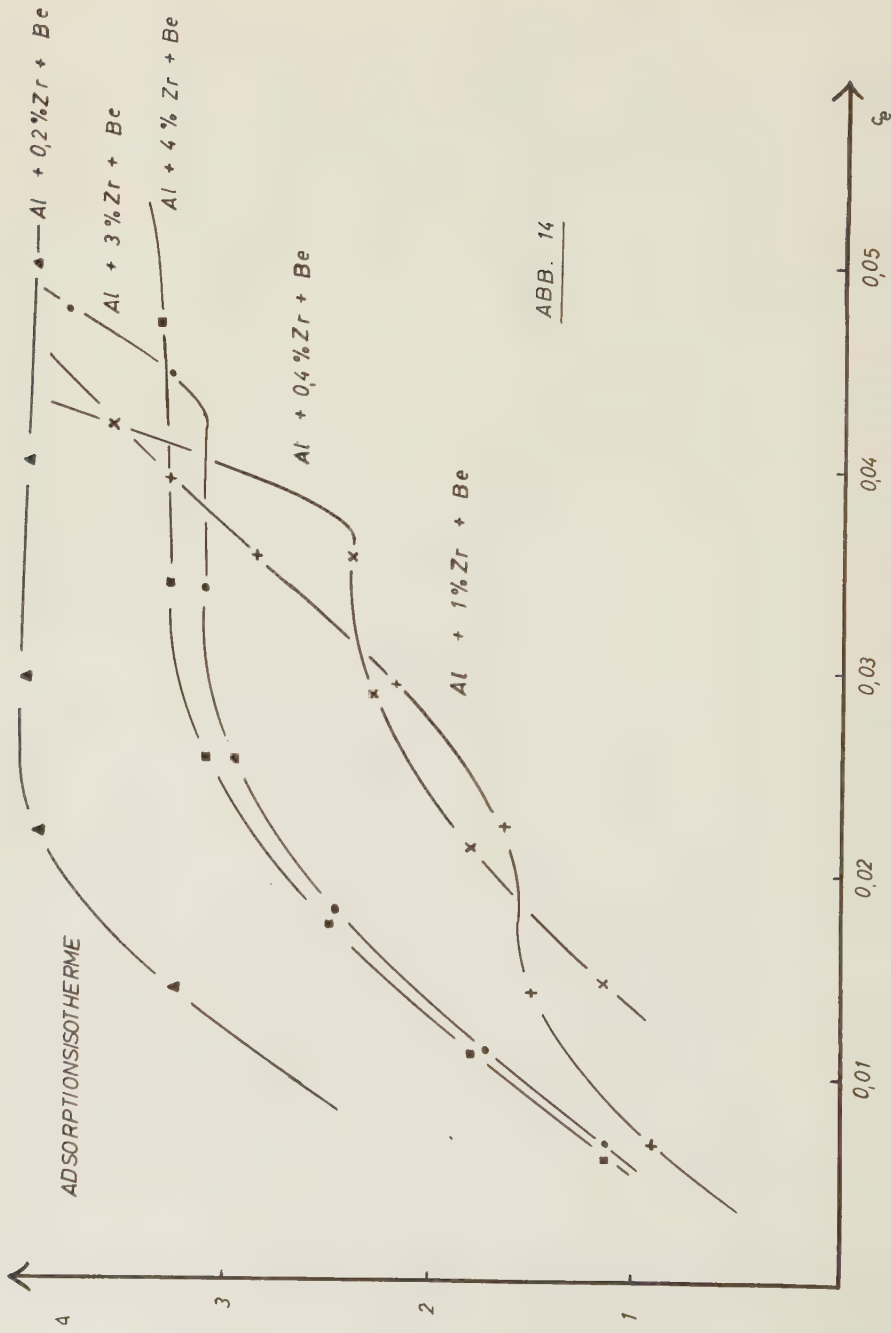


ABB. 14

Tabelle 4: Oberflächen der mit Benzalacetophenon behandelten Proben

Substanz	BET Oberfläche	adsorb. Menge	spez. bed. Oberfl.	prozentu- elle Bed.
Al_2O_3 rein	110 m^2/g	1,6 mg/g	2,83 /g	2,57 %
Al_2O_3 + 3 % Ni	62	1,32	2,34	3,78
+ 4 % Zn	68	1,8	3,18	4,7
+ 4 % Zr	94	3,3	5,85	8,23
+ 3 % Si		1,25	2,21	
Al_2O_3 + 4 % Li	74	0,1	0,17	0,23
+ 3 % Be	63	1,45	2,56	4,23
+ 4 % Mg	43	1,50	2,66	5,47
+ 2 % Cu	87	1,90	3,36	5,03
Al_2O_3 + 3 % V	76	0,5	0,88	1,16
+ 4 % Nb	84	2,2	3,9	4,6
+ 2 % Ge	95	1,6	2,82	2,97

Vergleicht man Tabelle 4 mit Werten aus Tabelle 2, so stellt man fest, daß sich die spezifischen Oberflächen bis auf wenige Ausnahmen in gleichen Größenordnungen bewegen. Durch den Umstand aber, daß die BET-Oberflächen der dotierten Aluminiumoxyde wesentlich geringer sind, als die der Crackkatalysatoren, folgt, daß die prozentuelle Bedeckung der Oberflächen aus Tabelle 4 wesentlich umfangreicher ausfällt. Da die prozentuelle Bedeckung, genau wie die spezifischen

Oberflächen und auch die geometrischen Oberflächen nicht untereinander verglichen werden konnten, wurde von jedem Typ der Leitfähigkeit (n-Typ, p-Typ, und Typ "keine Leitfähigkeitsänderung") eine Dotierungsreihe von 0,2 - 4 % Fremdzusatz gemessen. (Abb.: 12 - 14)

Daß die verschiedenen Dotierungen nicht miteinander verglichen werden können, liegt an den verschiedenen Einbauwahrscheinlichkeiten (bedingt durch die verschiedenen Atomradien der Fremdzusätze), sowie an einer unterschiedlichen Sintergeschwindigkeit und damit verbundener Oberflächenverminderung.

Wie Tabelle 5 zeigt, lassen sich die Dotierungsreihen mit Vanadinzusatz und Berylliumzusatz untereinander sehr wohl vergleichen. Die geometrischen Oberflächen nehmen sowohl für die n- als auch für die p-dotierten Al_2O_3 -Proben mit zunehmenden Fremdzusatz ab, dies läßt sich durch Sintereffekte erklären. Ebenso nehmen die adsorbierten Mengen Benzalacetophenon bis auf wenige Ausnahmen mit zunehmender Dotierung ab, wohingegen die prozentuelle Bedeckung sowohl für n- als auch für p-dotierte Proben mit zunehmender Fehlordnung zunehmen.

Auffallend ist auch der durchweg geringere Bedeckungsgrad der n-dotierten Proben gegenüber dem Bedeckungsgrad der p-dotierten Proben. Ob sich daraus aber eine Gesetzmäßigkeit ableiten lassen wird, läßt sich aus der einen Gegenüberstellung allein nicht sagen.

Tabelle 5: Oberflächen der mit Benzalacetophenon behandelten γ - Al_2O_3

Adsorbens	BET Oberfläche	adsorb. Menge	spez.bed. Oberfl.	prozentu- elle Bed.
Al_2O_3 +0,2% V	100 m^2/g	1,25 mg/g	2,21 m^2/g	2,21%
+0,4% V	98	0,72	1,27	1,30
+ 2 % V	94	0,80	1,43	1,52
+ 3 % V	76	0,70	1,24	1,63
Al_2O_3 +0,2% Zr	89	4,0	7,08	7,95
+0,4% Zr		2,4	4,25	(5)
+ 1 % Zr	99	1,5	2,65	2,68
+ 3 % Zr		3,1	5,48	(6)
+ 4 % Zr	94	3,3	5,84	6,21
Al_2O_3 +0,2% Be	87	1,9	3,36	3,86
+0,4% Be	84	1,87	3,30	3,92
+ 1 % Be	76	1,4	2,48	3,27
+ 2 % Be	72	1,75	3,10	4,30
+ 3 % Be	63	1,6	2,83	4,48

Das unterschiedliche Verhalten im Bedeckungsgrad der mit Zr dotierten Proben, die nach Messungen von Foitzick (Lit. 39) keine Änderungen der Leitfähigkeit bringen, ist sehr sonderbar. Leider liegen sowohl für 0,4% als auch für 3% Zr keine BET Oberflächen vor. Nimmt man aber eine Oberfläche von ca 90 m^2/g an, so ergäbe sich eine Bedeckung für 0,4% Zr von ca 5% und bei 3% Zr eine Bedeckung von ca 6%. Diese Werte lägen immerhin nä-

her an denen von 0,2% und 4% Zr Zusatz. So ist mit Bestimmtheit zu sagen, daß der Wert für 1% Zr, der auch, wie Abb.14 zeigt, aus der Reihe fällt, auszuklammern wäre.

2. Reflexionsmessungen

a) Reflexionsmessungen an Crackkatalysatoren

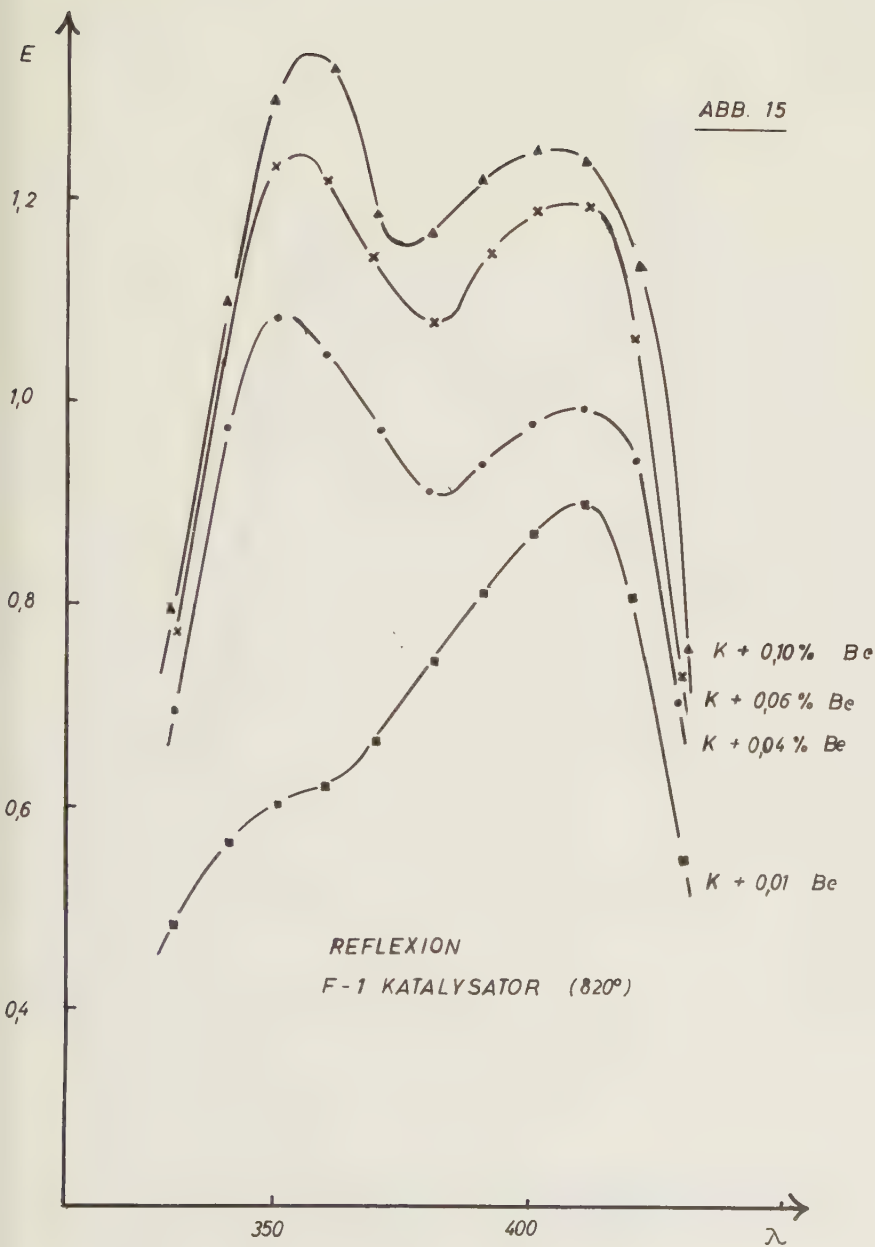
Die Spektren, die man für Benzalacetophenon erhält, das an Crackkatalysatoren adsorbiert ist, hängen sehr von der Vorbehandlung des Adsorbens ab (Abb. 15 - 20).

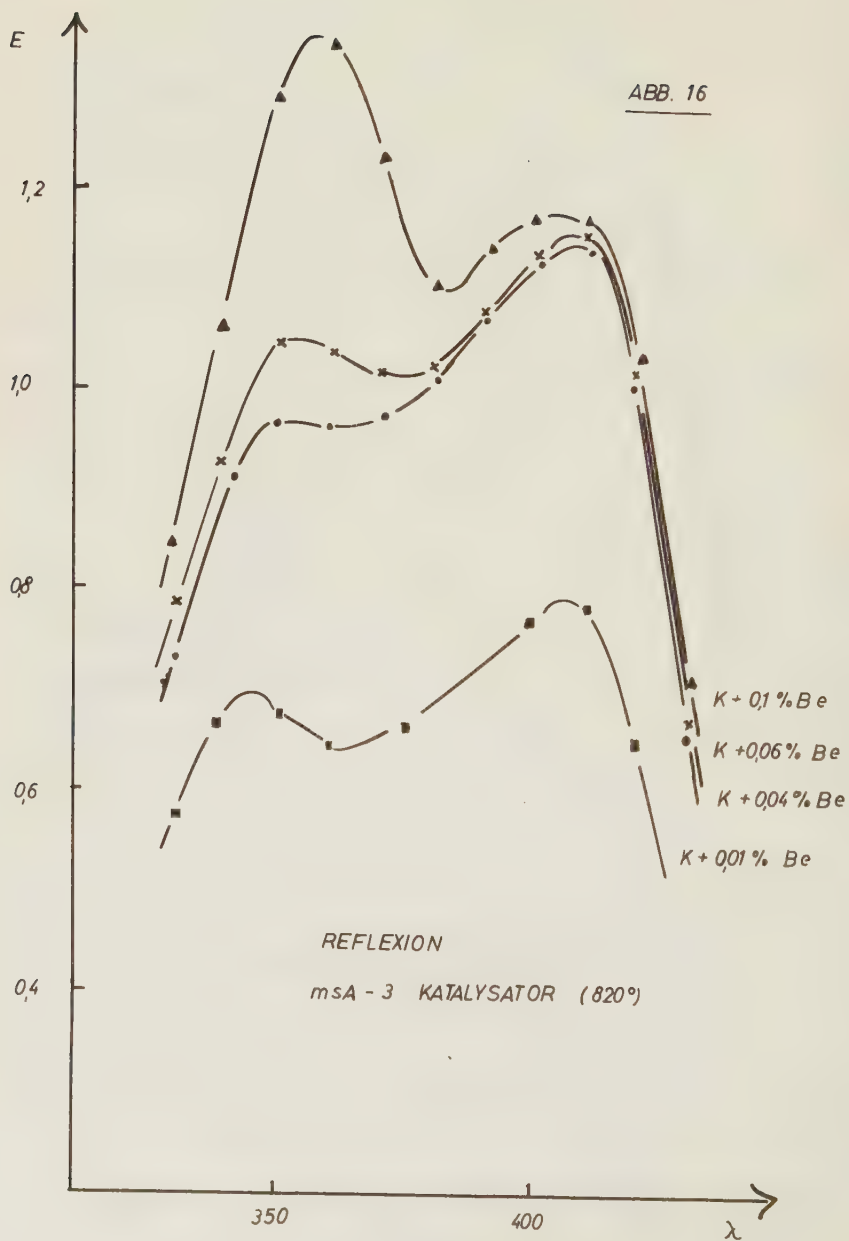
So macht sich auch die Art, wie der Katalysator nach der Adsorption aus der benzolischen Lösung getrocknet wird, in der Extinktion des Spektrums bemerkbar.

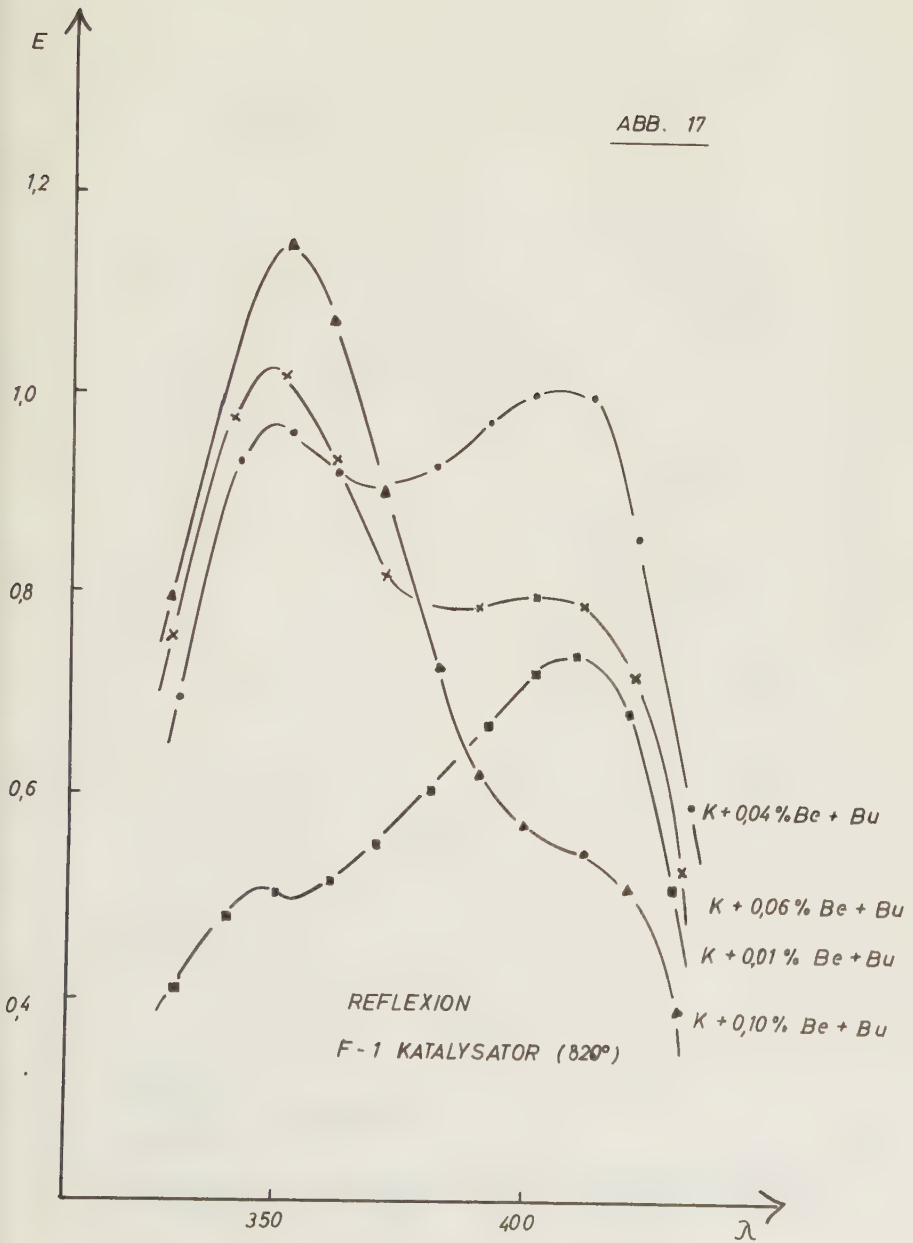
Aber auch der Wassergehalt tritt hier am deutlichsten zu Tage. So taucht beim wasserarmen Katalysator neben dem bei 340 - 360 μ auftretenden Maximum ein zweiter fast ebenso starker Peak bei 410 μ auf (Abb. 15 - 18). Diese bei 410 μ auftretende Bande gibt dem Katalysator ein gelbes Aussehen, wie es auch Benesi in seinen Untersuchungen (Lit. 40) fand. Der wasserreichere Katalysator, der nur die Adsorptionsbande bei 340 - 360 μ zeigt, ist deshalb auch kaum farbig. (Abb. 19,20)

Sehr merkwürdig ist die Peakhöhe der Bande bei 340 - 360 μ , die beim wasserreicheren wie beim wasserarmen Katalysator innerhalb der Meßgenauigkeit gleich ausfällt (Abb. 19,20 gegen 15,16). Das bedeutet aber, daß die vermehrte Adsorptionsmöglichkeit des trockenen Adsorbens sich nur auf die Adsorption auswirkt, die ein Maximum bei 410 μ zur Folge hat.

ABB. 15







REFLEXION

msA-3 KATALYSATOR (820°)

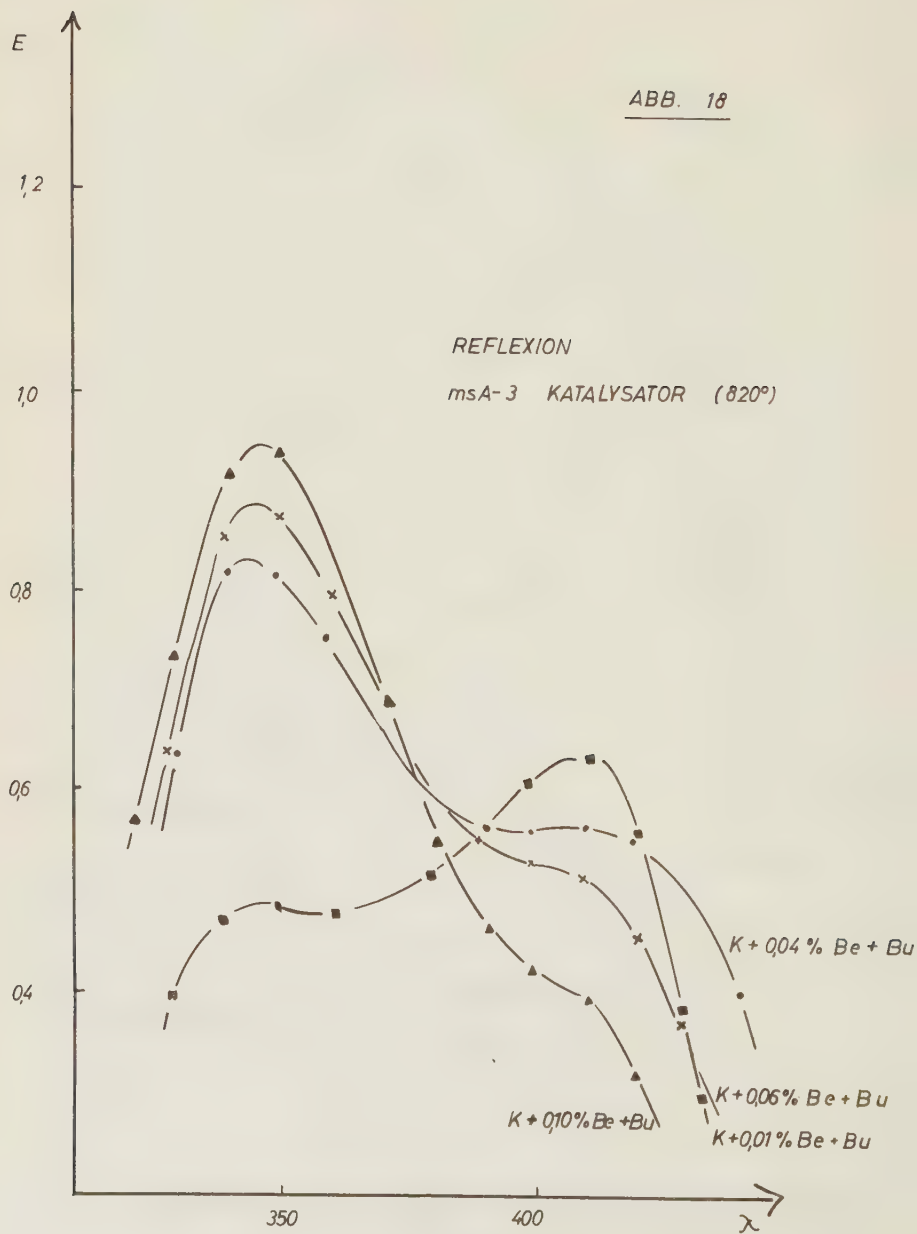


ABB. 19

REFLEXION

F - 1 KATALYSATOR

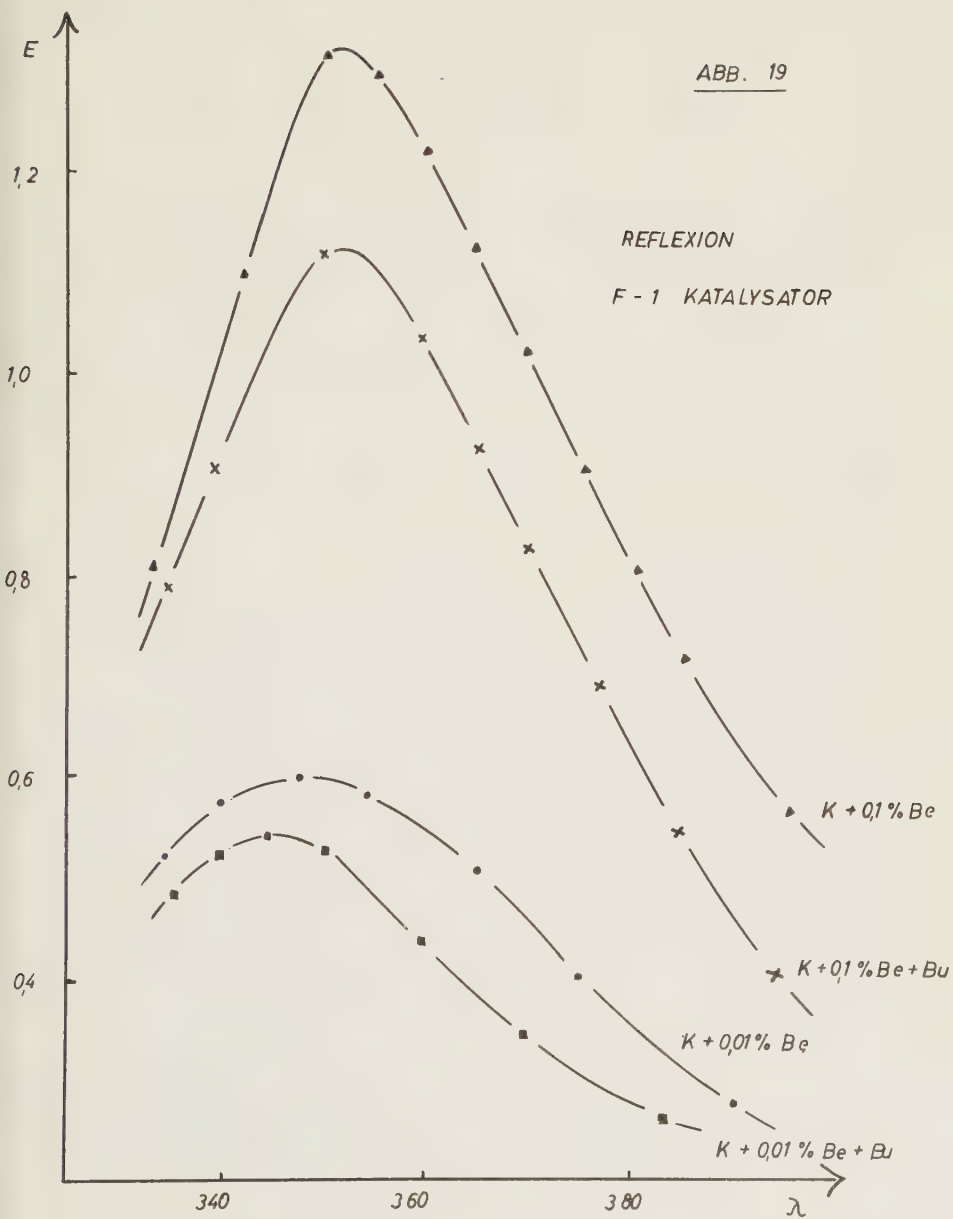
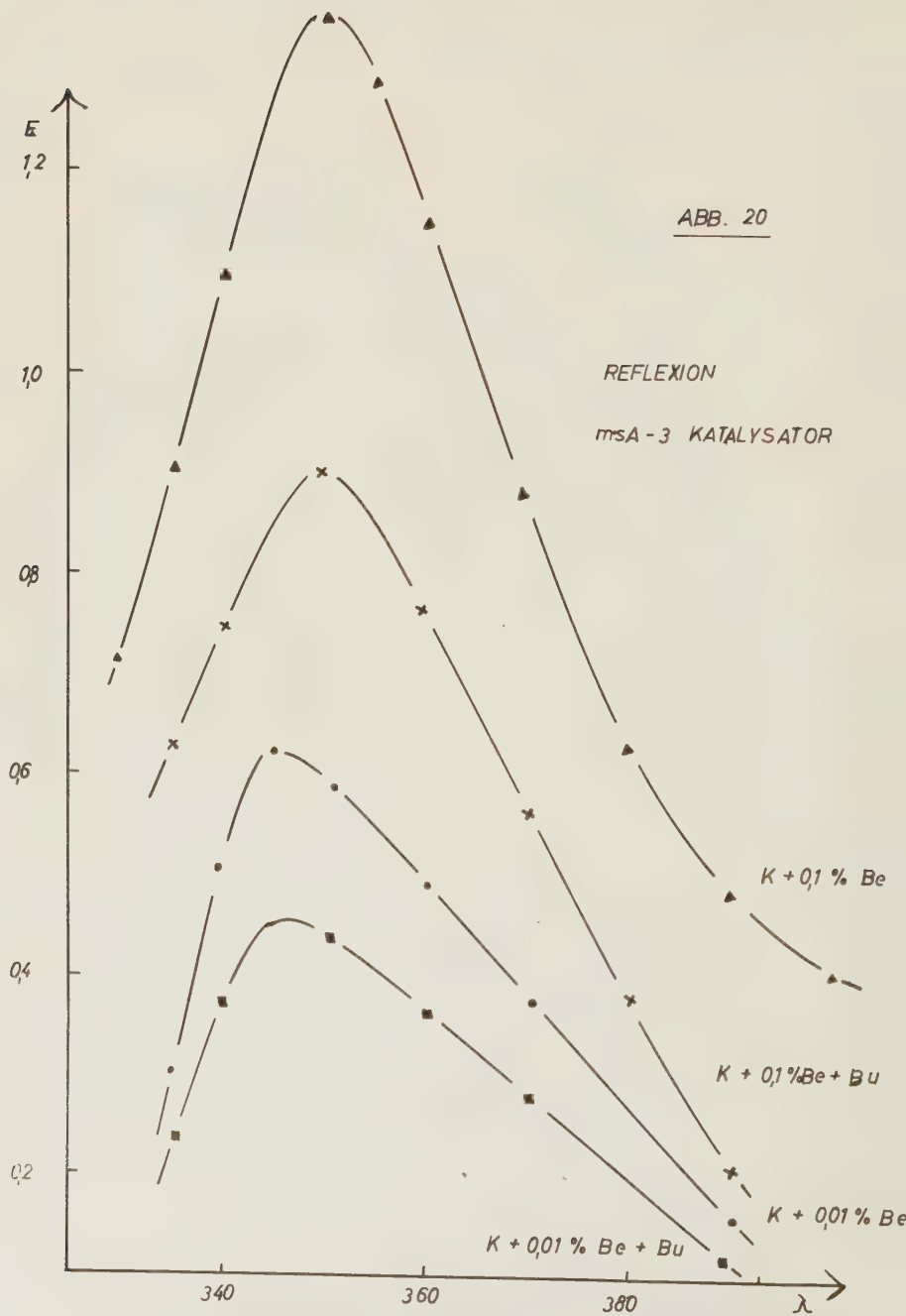


ABB. 20

REFLEXION

msA-3 KATALYSATOR



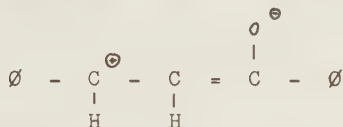
b) Identifizierung der 410 mμ - Bande

Die bei 410 mμ auftretenden Bande des adsorbierten Benzalacetophenons



ist wahrscheinlich mit der Bildung einer Carboniumionstruktur identisch. Sowohl Evans (Lit. 41) als auch Webb (Lit. 42) weisen dies für $\emptyset_2\text{-C}^{\oplus}$ nach. Leftin (Lit. 43) gelang dies für Cumol.

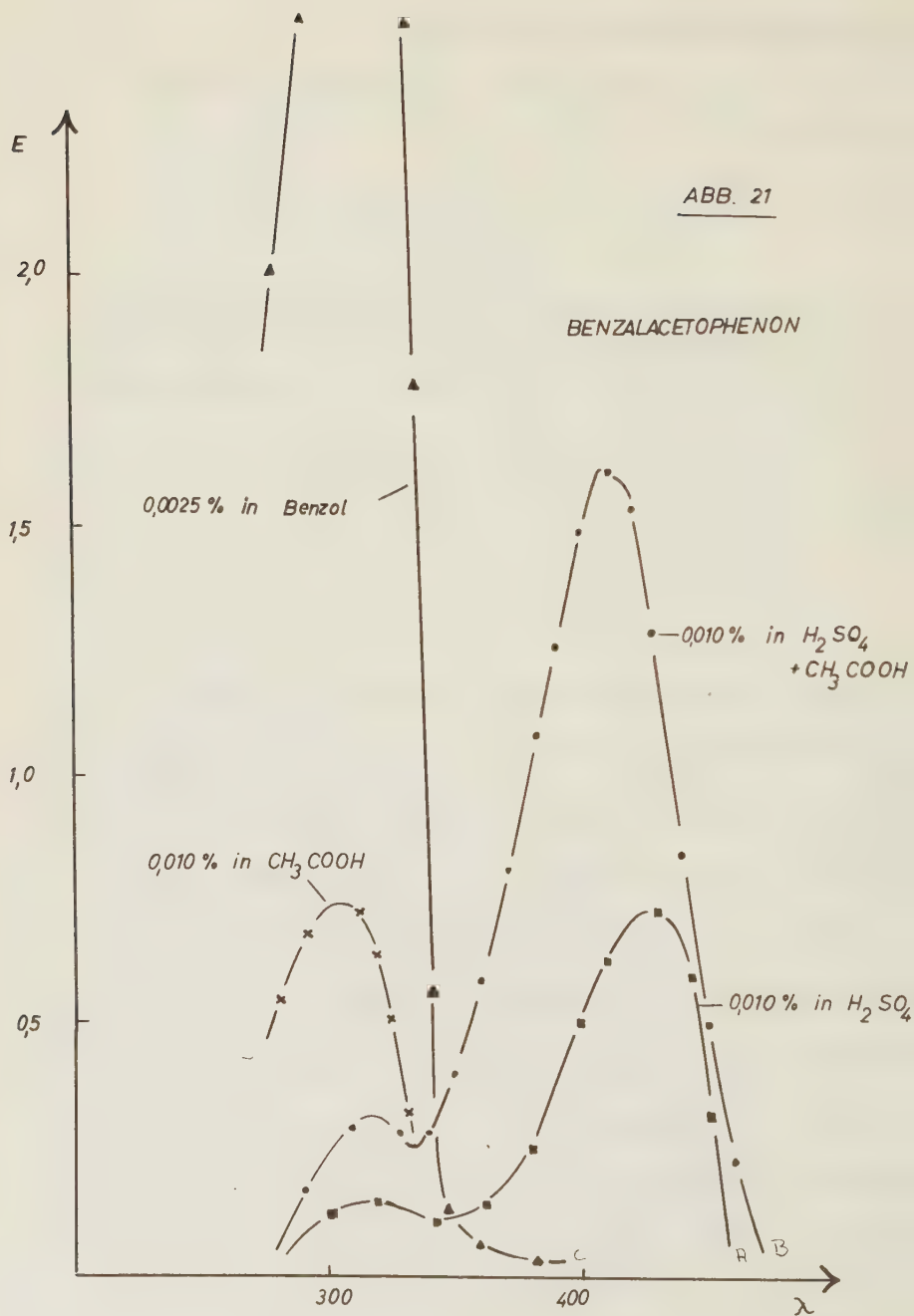
Eine Carboniumionstruktur wäre in unserem Falle etwa so zu denken:



Um dieser Tatsache aber weiter auf den Grund zu gehen, wurde Benzalacetophenon in Lösung in Benzol, als unpolarer Flüssigkeit, in konz. H_2SO_4 und in einer Mischung von konz. H_2SO_4 und Essigsäure (je 1/2 Volumen) gemessen. Die Ergebnisse zeigen Abb. 21. Kurve A zeigt das Spektrum einer 0,001% Lösung von Benzalacetophenon in konz. H_2SO_4 mit einem Maximum bei 430 mμ. Das Maximum der Kurve B bei 410 mμ wird durch die 0,001% Benzalacetophenon Lösung einer Mischung von H_2SO_4 und Essigsäure hervorgerufen. Diese Verschiebung des Maximums wird nach DÖRR (Lit. 44) der Änderung der Säurekonzentration zugeschrieben. Kurve C zeigt nur das Maximum bei 310 mμ, das der Bande der unpolaren Lösung des Benzalacetophenons zukommt. Eine Lösung in reiner Essigsäure ergibt ebenfalls nur eine Bande bei 310 mμ (Kurve D).

ABB. 21

BENZALACETOPHENON



c) Reflexionsmessungen der mit Butylamin vergifteten Proben

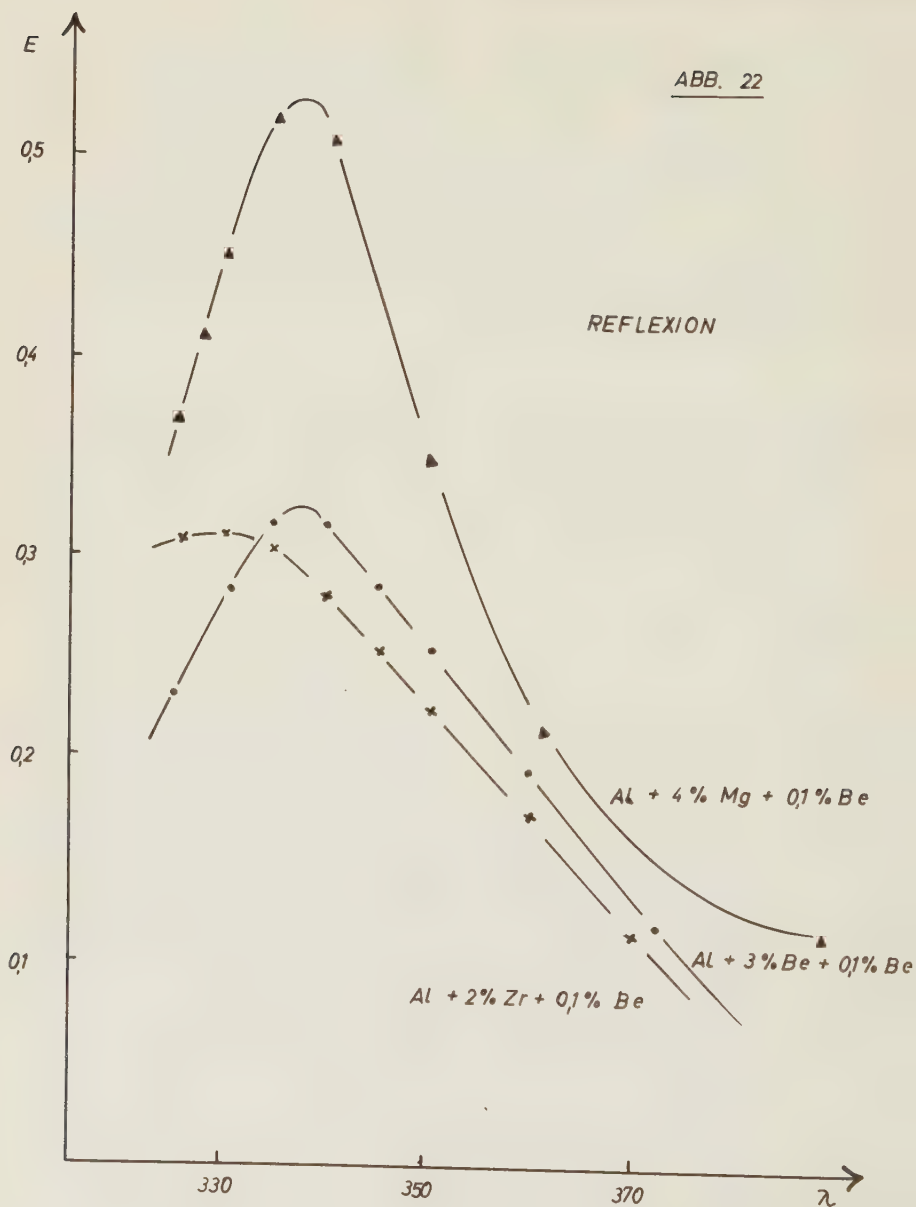
Wie schon früher erwähnt, wirkt Butylamin gleich Wasser als Katalysatorvergifter, das heißt es macht vornehmlich stark saure Zentren inaktiv. Dieser Effekt kommt nicht nur in den Adsorptionsisothermen, sondern auch bei den Reflexionsmessungen zum Tragen (Abb. 17,18). Während Wasser anscheinend den Adsorptionspeak bei 350 μ nicht mindert, ist Butylamin im Stande, beide Maxima wesentlich herabzudrücken.

Reflexionsmessungen konnten nur an den Crackkatalysatoren mSA - 3 und F - 1 vorgenommen werden. Der Katalysator B 926 war zu Reflexionsmessungen leider ungeeignet, da er in granulierter Form vorlag.

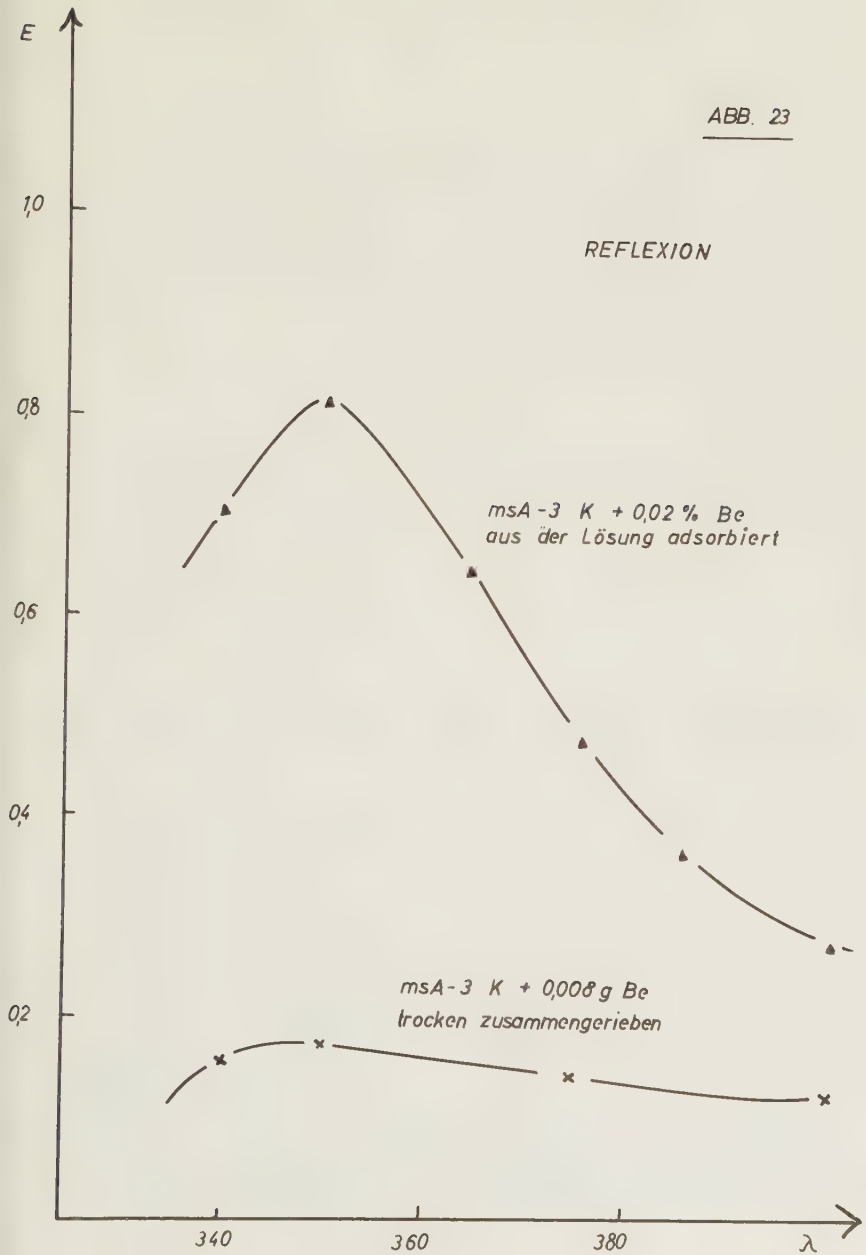
d) Reflexionsmessungen an dotierten Aluminiumoxyd-Proben

Es stellte sich bei allen Messungen heraus, daß nur das Maximum zwischen 340 - 360 μ erhalten werden konnte. Auch bei längerem sehr sorgfältigen Trocknen bei 820°C konnte eine Gelbfärbung, die das Auftreten des Maximums bei 410 μ anzeigen würde, nicht erhalten werden.

(Einige Beispiele sind in Abbildung 22 wiedergegeben).



REFLEXION



V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. Crackkatalysatoren

Während der letzten 10 Jahre wurden viele Arbeiten (Lit. 18, 20, 45, 46) veröffentlicht, die sich mit der Frage beschäftigten, welche Art von Säurezentren auf einem Si-Al-Crackkatalysator existieren, die für die katalytische Aktivität dieser Materialien verantwortlich sind.

Zwei Hauptrichtungen haben sich dabei herausgeschält. Ein Teil der Autoren schlägt ein Al-Ion vor, das sich mit Si derart verbindet, daß ein Proton pro gebundenes Ion notwendig ist, um Elektroneutralität nach aussen zu gewährleisten. Dieses Bild eines Si-Al Katalysators würde die Existenz von Protonen auf der Oberfläche verlangen, die dann die aktiven Zentren des Si-Al Komplexes für das katalytische Cracken ausmachen.

Ein anderes Bild wurde von MILLIKEN, MILLS und OBLAD (Lit. 45) vorgeschlagen. Sie behaupten, daß die Si-Al Struktur, in der die Al-Ionen mit vier Sauerstoffionen koordiniert sind, instabil in ihrer sauren Form ist. Sie nehmen nun an, daß in Abwesenheit von zugegebenen Basen oder Kohlenwasserstoffen die Al-Ionen im Al-Si Katalysator Sechser-Koordination zeigen, wie das Al-Ion in mehreren Arten von Al-Verbindungen vorliegt. An der Grenze zwischen Si und der sechs-koordinierten Al-Gruppe glauben die Verfasser ein schnelles Umklappen der Atome immer dann zu erhalten, wenn eine Base wie NH_3 oder basisch wirkende Farbstoffe sich dem Si-Al Komplex nähern. Dies sei sogar mit Kohlenwasserstoffmolekülen der Fall. Mit anderen Worten,

die Autoren betrachten das anwesende Aluminium in dem ausgeheizten Si-Al Katalysator als eine Lewis-Säure.

HALDEMANN und EMMET (Lit. 47) stellen durch eine Isotopenmethode einen H_2O -Gehalt von einem bei $500^{\circ}C$ ausgeheizten Si-Al Katalysator kleiner 0,8% fest. Dieser Wassergehalt würde nicht ausreichen, selbst wenn aller Wasserstoff als Protonen vorläge, um jedem Al-Atom oder -Ion des Katalysators ein Proton zu geben. Daraus wollen die Verfasser schließen, daß es sich nicht um den ersten der oben angegebenen Fälle handeln kann.

Es soll hier diskutiert werden, welche Aussage sich aus der Farbstoffadsorption für die Konstitution der sauren Zentren des Crackkatalysators ergibt.

a) Wassergehalt und Zentrenart

Die hier angewandte Methode läßt es zu, den Unterschied eines wasserhaltigen Katalysators von einem wasserarmen bei der Adsorption von Benzalacetophenon sowie von Antrachinon darzulegen. Abb. 14 - 20 zeigen deutlich, daß beim wasserarmen Katalysator neben dem dem wasserreichen Katalysator zukommenden Maximum bei 350 $m\mu$ eine zweite Bande bei 410 $m\mu$ auftaucht.

Während das bei 350 $m\mu$ auftretende Maximum der adsorbierten neutralen Base entspricht, findet man bei 410 $m\mu$ das Maximum der konjugierten Säure.

Nach WALLING (Lit. 12) ist diese Umwandlung in die konjugierte Säure nicht eine Bedingung für die Adsorption, und die Stärke des Adsorptionsvermögens und die Azidität sind augenscheinlich

voneinander unabhängig. Auch bestehen nach seiner Meinung nur die Möglichkeiten, daß die Farbe der neutralen Base oder die ihrer konjugierten Säure, die man in homogener Lösung beobachten kann, oder eine Zwischenfarbe auftritt.

Da die bei 350 m μ beobachteten Maxima sowohl für den wasserreichen als auch für den wasserarmen Katalysator gleich große Extinktion besitzen, so deutet dies darauf hin, daß die Wasserabspaltung für eine Adsorption, die diese Bande bewirkt, keinen Einfluß hat. Das hat wieder zur Folge, daß durch das abgezogene Wasser solche Stellen an der Oberfläche frei werden, die eine weitere Farbstoffadsorption ermöglichen, nun aber in einer Art, die eine neue Bande bei 410 m μ hervorruft, was der konjugierten Säure des Benzalacetophenons entspricht.

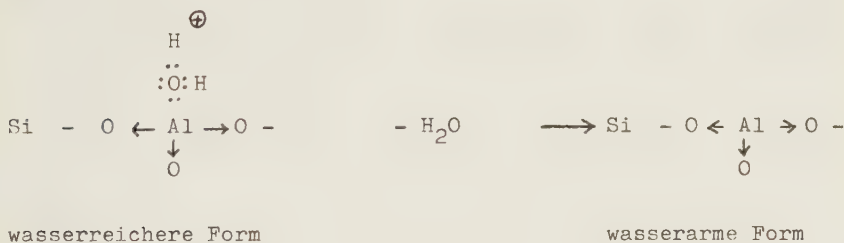
Auf die Tatsache, daß es sich um verschiedene Arten von aktiven Zentren handeln muß, weisen auch HESSE und SAUTER (Lit. 48) hin, die diese Erscheinung an Bleicherde und an Aluminiumoxyd durch Adsorption verschiedener Indikatoren zeigen konnten.

Unter der Voraussetzung, daß es sich um zwei voneinander unabhängige Zentren handelt, lassen sich aus Tabelle 2 durch Substraktion folgende Werte entnehmen.

Tabelle 6: Prozentuelle Bedeckung nach Zentrenart aufgespalten.

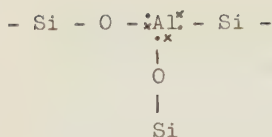
Adsorbens	Adsorptiv	spez.bed.Oberfl.		% d. Bedeckung	
		350 mu	410 mu	350 mu	410 mu
msA - 3	Benzalacetoph.	4,07m/g	1,77m/g	1,04%	0,5 %
	Antrachinon	2,25	1,31	0,58	0,36
F - 1	Benzalacetoph.	3,72	2,56	0,93	0,52
	Antrachinon	1,65	1,05	0,41	0,27

Nach dem einleitend Gesagten, lassen sich die durch Ausheizen freigelegten Zentren des Si-Al Katalysators darstellen als:



Das bedeutet: Durch Austreiben von Wasser lassen sich jene sauren Zentren freilegen, die eine Adsorption in der konjugierten sauren Form des Indikators ermöglichen.

Durch dieses Modell wird auch die Frage, ob Lewis oder Brønsted-Säure vorliegt, berührt.



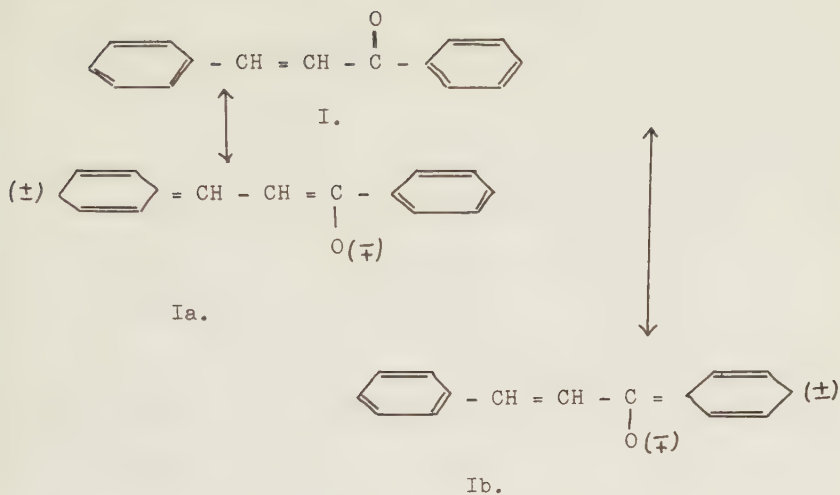
Das Aluminium, das 2 s- und 1 p-Elektronen in der Außenschale zur Verfügung hat, kann durch den benach-

barten Sauerstoff noch 3 Elektronen hinzubekommen. Damit fehlen aber dem Aluminium immer noch zwei Elektronen, um die ideale Achterschale zu erreichen. Es wird also bestrebt sein, Elektronen aufzunehmen. Die Affinität gegenüber Wasser als Base ist deshalb verständlicherweise sehr hoch. Nach Dehydratation der Katalysatoroberfläche, was nach MILLER, WELLER, HINDIN und MILLIKEN (Lit. 49) nur sehr schwer gelingt (HALDEMAN und EMMET (Lit. 47) maßen noch bei 600°C nach 20 Stunden einen Wassergehalt von 0,8%) wird somit ein Elektronenakzeptor freigelegt, der wieder begierig Elektronen aufnehmen wird. Diese Vorstellung weist also auf eine Lewis-Säure hin.

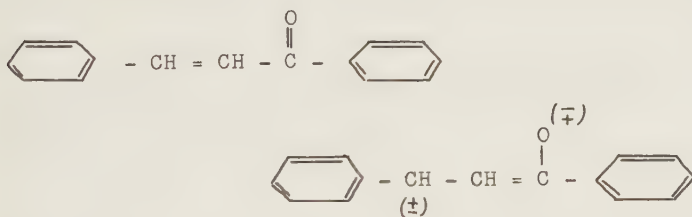
Es ist nun zu überlegen, inwiefern Benzalacetophenon der Forderung eines Elektronendonators gerecht wird.

b) Benzalacetophenon

CROMWELL und JOHNSON (Lit. 50) geben für Benzalacetophenon folgende Resonanzformen an:

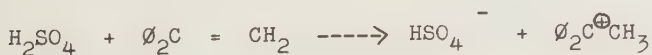


Diese Autoren nehmen noch eine weitere Resonanzform an:



Diese Form wird als extreme Lewis'sche Elektronenformel angegeben.

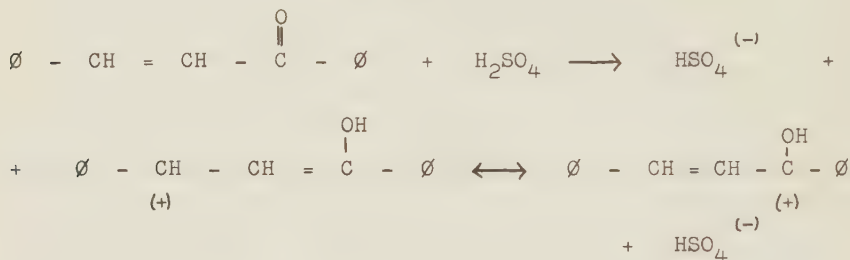
EVANS (Lit. 41) konnte ein Carboniumion des Olefins nachweisen in konz. H_2SO_4 :



mit einem Maximum bei 430 m μ . (WEBB (Lit. 42) bekam für die gleiche Reaktion ein Maximum bei 420 m μ).

LEFTIN (Lit. 43) fand eine Bande bei 410 m μ für zwei Phenylpropanol-2 in konz. H₂SO₄.

Auch in dieser Arbeit kann die bei 410 m μ gefundene Adsorptionsband einer Carboniumionstruktur zugeschrieben werden:



Scheibe (Lit. 51) wies darauf hin, daß die Halochromie (Salzbildung unter dem Einfluß von Säuren) darauf beruht, daß sich Protonen der konzentrierten Schwefelsäure an ein freies Elektronenpaar des Ketosauerstoffs anlagern können und sich so eine Oxoniumverbindung bzw. ein Carboniumion bildet, was eine langwellige Verschiebung der starken Ketobande bewirkt.

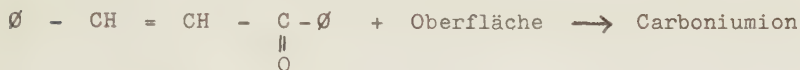
Die Adsorption selbst folgt dabei den gleichen Gesetzen, wie sie auch in anderen Medien gültig sind: Je mehr π -Elektronen vorhanden sind und je polarer die Struktur einer Verbindung ist, desto langwelliger absorbiert sie.

c) Möglichkeiten der Adsorption

Es kann nun gefolgert werden, daß der Adsorptionsvorgang unter

Bildung eines Carboniumions auf der Oberfläche des Crackkatalysators erfolgt.

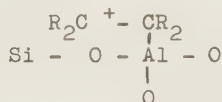
Dieser Vorgang läßt sich beschreiben:



Über die Frage, wie diese Form gebildet wird, bestehen viele Möglichkeiten und ebensoviele Aussagen.

So glaubt LEFTIN (Lit. 43), daß das Carboniumion keine kovalente Bindung mit der Oberfläche eingeht, da durch eine solche Bindung Resonanzformen, die für die Stabilität des Ions verantwortlich sind, gestört werden, wodurch es unmöglich wäre, das erhaltene Spektrum zu beobachten.

WHITMORE (Lit. 52) dagegen, der auch von der Bildung eines Carboniumions bei der Adsorption von $\text{Ø}_2\text{C} = \text{CH}_2$ an Crackkatalysatoren spricht, glaubt, daß der farbgebende Teil, der durch die charakteristische Carboniumion-Bande hervorgerufen wird, nach folgender Struktur am Katalysator hängt.

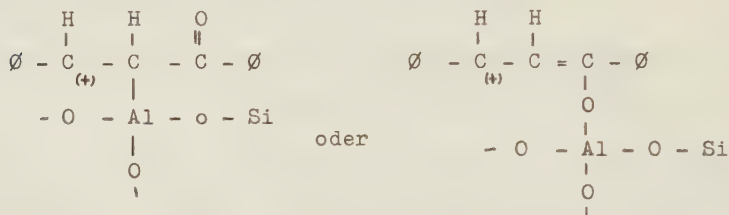


KORTÜM, VOGL und BRAUN (Lit. 53,54), die an BaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 p-Dimethylamino-azobenzol (Buttergelb) adsorbierten, nehmen an, daß bei der Chemisorption des Farbstoffes an einem Ionengitter die Kationen die Rolle des angelagerten Protons in saurer Lösung übernehmen und die Moleküle zu einem Zwitterion polari-

sieren.

Es wird hier die Vorstellung von WHITMORE übernommen, die auch WEBB (Lit. 42) seiner Arbeit zu Grunde gelegt hat.

Damit wird folgende Adsorption möglich:



Beide Male kann so ein Carboniumion entstehen, dessen Absorptions-Maximum nachgewiesen werden kann. Infrarotmessungen können entscheiden, ob Doppelbindungen $\text{C} = \text{C}$ oder $\text{C} = \text{O}$ vorliegen.

Daß trotz der Ausbildung einer festen Bindung zwischen Farbstoff und Katalysator die Resonanzformen nur geringfügig gestört werden, konnte Kastner (Lit. 55) durch Anlagerung von Amino- und Dimethylamino-Gruppen an Benzalacetophenon zeigen. Trotz dieser Anlagerung, also der wesentlichen Vergrößerung des Moleküls, lagen die der Halochromie zukommenden Banden in H_2SO_4 in guter Übereinstimmung mit den Maxima, die durch die Anlagerung zustande kamen.

Eine weitere Stütze obiger Strukturannahme bieten Infrarot-Aufnahmen von EISCHENS und PLISKIN (Lit. 56), die dabei eine Adsorption des Trimethylpentens-2 auf einem Crackkatalysator feststellen konnten.

d) Adsorption als Base

Wie Abb. 15 - 20 zeigen, besteht neben der Möglichkeit der Adsorption als konjugierte Säure, wie sie oben besprochen wurde, auch noch eine Adsorptionsmöglichkeit, die sich in einem Maximum bei 350 mp äußert. Diese Adsorption scheint vom Wassergehalt weitgehend unabhängig zu sein.

Die naheliegende Erklärung, daß es sich dabei nur um eine Mischung Katalysator-Indikator handle, daß also der Katalysator hier nur als Verdünnungsmittel im Kortüm'schen Sinne (Lit. 16) fungiert, muß von der Hand gewiesen werden, obwohl reines festes Benzalacetophenon im gleichen Wellenlängenbereich ein Maximum aufweist. Abb. 23 zeigt das Reflexionsspektrum eines Crackkatalysators, dem durch inniges Verreiben festes Benzalacetophenon beigegeben ist. (Auf 1 g msA-3 Katalysator 8 mg Benzalacetophenon, was dem Zugabe einer 0,02% Benzalacetophenonlösung in Benzol entspricht.) Man sieht sofort, daß zwar das Maximum beider Kurven wohl an der gleichen Stelle liegt, sich aber die Extinktionen beider Kurven sehr unterscheiden.

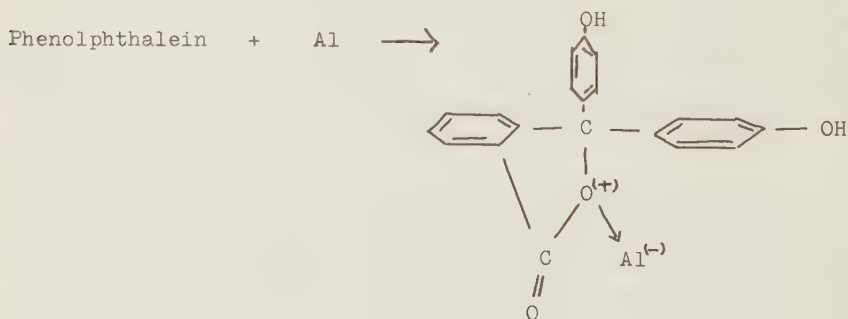
Von vielen Autoren (Lit. 53 und 54) wird diese Adsorption als Base allgemein als physikalische oder VAN DER WAALS'SCHE Adsorption bezeichnet. HUNSMANN (Lit. 57) weist dagegen darauf hin, daß es kaum möglich sein wird, bei einem Adsorptionsvorgang, der aus der Lösung heraus erfolgt, zu sagen, welchem der Adsorptions-Typen (Aktivierter oder Van der Waals'scher Adsorption) er angehört. So kann nach seiner Meinung, z.B. die Frage, ob ein Farbstoff an einem festen Adsorbens "VAN

DE BOER (Lit. 37) beschreibt in seinen Arbeiten, daß aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Wasser nur schwer auszutreiben sei und daß an der Oberfläche und vor allem in kleineren Poren sich immer noch OH-Gruppen befänden.

β) Schwächere Zentren

Neben der Tatsache, daß eventuell vorliegende Zentren, die zur Bildung eines Carboniumions geeignet sind, durch OH-Gruppen verdeckt sein können, besteht auch nach den hier vorliegenden Meßergebnissen die Möglichkeit, daß die Stärke der bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auftretenden Zentren nicht ausreicht, um Benzalacetophenon in seine konjugierte Säure zu verwandeln.

Diese Vermutung wird durch PINES und HAAG (Lit. 61) unterstützt, denen es gelang, an frisch bereitetem hochgetrocknetem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit folgenden Indikatoren Farbänderungen zu erreichen: Kristallviolett-Leukobase, Malachitgrün-Leukobase und mit Phenolphthalein. Die Autoren geben dafür die Gleichung:



was schließlich zu einer Ringaufspaltung führt.

DE BOER (Lit. 62) weist mit Hilfe der Farbe einiger Adsorbate eine äußere Schicht von Sauerstoffatomen (Ionen) auf der vollständig dehydratisierten γ - Al_2O_3 -Oberfläche nach. Dabei kann er mit p-Nitrophenol eine sattgelbe und mit Phenolphthalein eine rote Farbe erhalten.

Ähnliche Farbumschläge können WEITZ, SCHMIDT & SINGER (Lit. 63) an γ - Al_2O_3 nachweisen. Mit Benzalacetophenon gelang aber auch ihnen weder bei angesäuertem noch bei hochgetrocknetem Al_2O_3 ein Farbumschlag. SCHWAB & SCHNECK (Lit. 64) erhielten durch Adsorption von p-Dimethylaminoazobenzol auf γ - Al_2O_3 (900 °C geglüht) eine Rotfärbung, durch Adsorption des schwach gelb - grünen Michlers Keton auf saurem γ - Al_2O_3 eine tiefe Gelbfärbung.

Diese Ergebnisse führen zu der Aussage, daß γ - Al_2O_3 im hochgetrockneten Zustand zwar Elektronenakzeptor-Zentren besitzt, diese Lewis-Zentren aber nicht stark genug sind, um Benzalacetophenon oder Antrachinon in ihre konjugierte Säure überzuführen.

Da nach BENESI (Lit. 14) nur stark Lewis-saure Katalysatoren im Crackprozess wirksam sind,

$$(\text{PH}_0 (\text{Crack} - \text{Kat}) = -8; \text{PH}_0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = -2)$$

führt dies zu einer Erklärung, warum γ - Al_2O_3 selbst zum Cracken ungeeignet ist.

Da aber in den Ergebnissen dieser Arbeit, ein Zusammenhang zwischen der Benzalacetophenonadsorption (Bande bei 350 μ)

und der Leitfähigkeit von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefunden wurde, soll auf den Leitungsmechanismus hier noch näher eingegangen werden.

b) Leitungsmechanismus von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) Eigenleitung

Über den Leitungsmechanismus von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist in der Literatur keine Einigkeit erzielt worden. So glauben HAUFFE u. a. (Lit. 65) es mit einem n-Leiter zu tun zu haben, während KOBERSTEIN (Lit. 58) sein $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als p-Leiter, nach Angaben von NICOLESCU (Lit. 66), ausgab. Nach Leitfähigkeitsmessungen von FOITZIGK (Lit. 39), die an den gleichen Proben vorgenommen wurden, wie in dieser Arbeit verwendet, stellt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Zimmertemperatur einen n-Leiter, oberhalb 700 °C aber einen Eigenhalbleiter dar.

Dotierungen mit Oxyden gleicher Valenzelektronenzahl bewirken keine Änderung der Leitfähigkeit, bei Dotierungen mit Oxyden anderer Wertigkeit trat fast stets eine Zunahme der Leitfähigkeit auf, eine Abnahme konnte dagegen niemals beobachtet werden.

b) Störstellenleitung

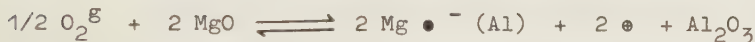
Als sicheres Kriterium zur Feststellung der Eigenhalbleitung dient der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit beim dotierten Wirtsgitter. Durch den Einbau höherwertiger Kationen, z. B. TiO_2 werden im Al_2O_3 Al-Ionen von Gitterplätzen verdrängt, wobei zunächst eine einfach positiv geladene Störstelle $\text{Ti} \bullet (\text{Al})$ entsteht. Dreifach geladene Al^{3+} nehmen dabei nach VERWEY (Lit. 67)

auf Zwischengitterplätzen Platz.



Damit kommt es zu einer Zunahme der Leitungselektronen und einer Abnahme der Defektelektronenkonzentration.

Beim Einbau niederwertiger Kationen z. B. von MgO im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gitter treten die entgegengesetzten Verhältnisse auf. Es werden dreiwertige Al-Ionen auf normalen Gitterplätzen durch zweiwertige Mg-Ionen ersetzt, was zu der Einbaugleichung führt.



Hieraus sieht man, daß sowohl n-Dotierung als auch p-Dotierung zu einer Zunahme der Leitfähigkeit, einmal bedingt durch Elektronenleitung und einmal durch Defektelektronenleitung, führen kann.

Unter Zuhilfenahme der Aktivierungsenergie ergibt sich für den Leitungsmechanismus folgendes Bild: Während $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen über 700 °C eigenhalbleitend ist, geht es bei Temperaturen unter 700 °C langsam in einen n-Leiter über. Die Eigenfehlordnung von reinem Al_2O_3 ist aber auch bei hohen Temperaturen sehr gering. Unterhalb 700 °C nimmt aber diese Zahl der Eigenstörstellen weiter ab, doch sinkt die Konzentration der Defektelektronen schneller als die der Leitungselektronen. Selbst bei kleinen Dotierungszusätzen übertrifft die Konzentration der zugefügten Leitungs- bzw. Defektelektronen bei weitem die Konzentration der Leitungselektronen, die das

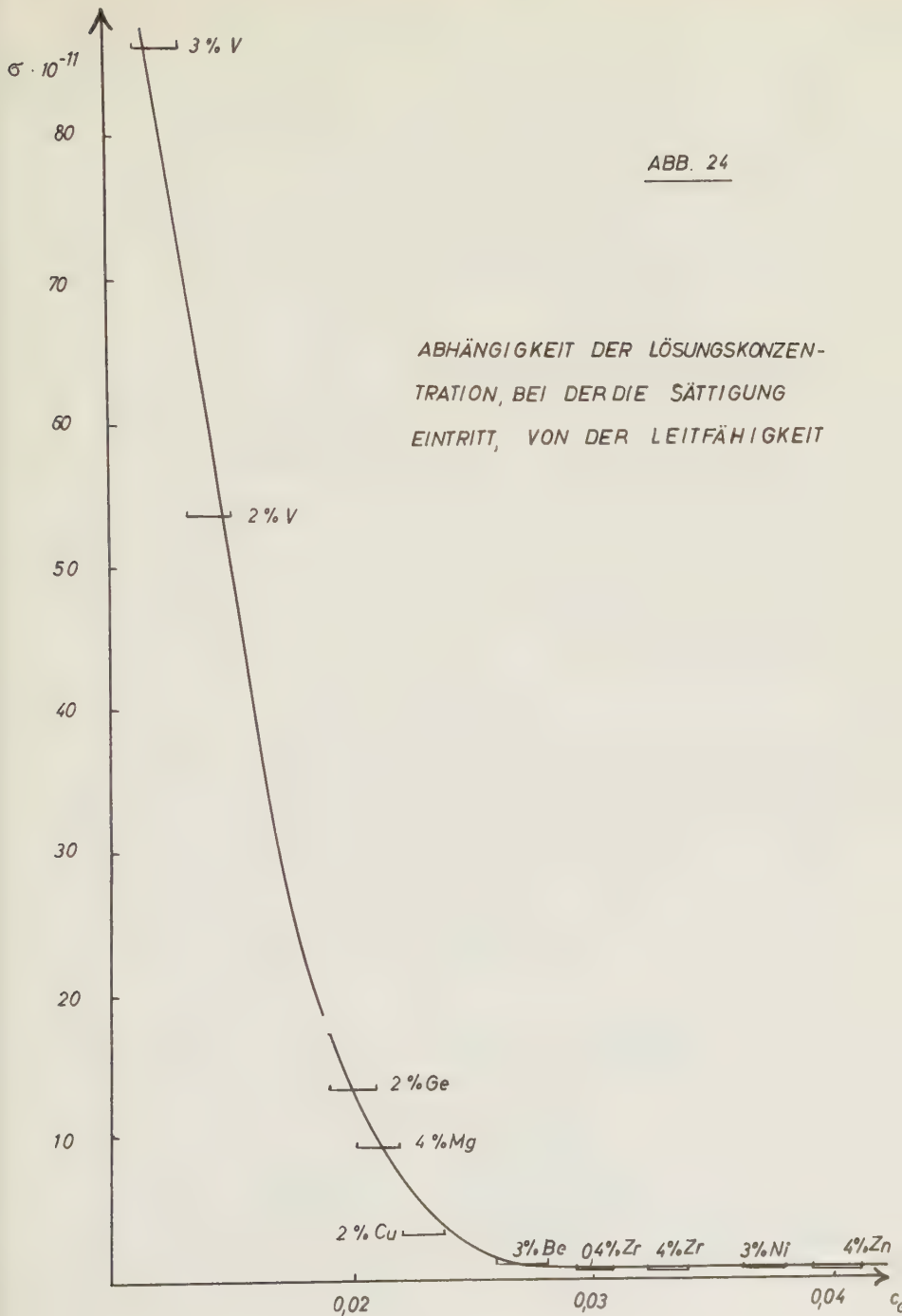
γ - Al_2O_3 selbst hat. Daher kann sich eine Vergiftung der Leitungselektronen durch relativ hohe Zusätze von niederwertigen Kationen nicht in der Leitfähigkeit auswirken. Folglich muß es auch unter 700 °C bei Dotierungen in jedem Falle zu einem Anstieg der Leitfähigkeit kommen und γ - Al_2O_3 liegt dann als Elektronenleiter oder Defektelektronenleiter vor.

c) Auswirkung des Leitungsmechanismus auf die Adsorption

Legt man den Leitungsmechanismus des γ - Al_2O_3 für eine Adsorption, die durch einen Elektronenübergang vom Indikator nach dem Katalysator (Lewis-Säure) bewirkt wird, zugrunde, so sind folgende Voraussagen zutreffend. Für das mit niederwertigen Fremdstoffen (Be, Li, Mg, Cu) dotierte Al_2O_3 , d. h. für das p-dotierte, tritt eine Vergiftung der Leitungselektronen durch die Defektelektronen auf. Durch diesen Elektronenmangel werden umso begieriger Elektronen aufgenommen, je größer die Defektelektronenkonzentration ist. Dies bedeutet für die Adsorption ein Anwachsen jener Adsorptionsstellen, die Elektronen aufnehmen.

Umgekehrt sollte eine Dotierung mit höherwertigen Atomen (Nb, V, Ge) eine Zunahme der Leitungselektronen zur Folge haben, das bedeutet eine Abnahme der Elektronenaufnahmefähigkeit des Katalysators und somit eine Verminderung der Adsorption.

Da nun weder die Leitungselektronen noch die Defektelektronen



im Halbleiter lokalisiert sind, ist es primär nicht mehr möglich, hier noch von lokalisierten sauren Zentren zu sprechen. In welchem übergeordneten Sinn das Wort Zentren gilt, wäre einer eingehenderen Untersuchung, etwa in der Sicht des Bändermodells, zu unterziehen.

d) Adsorptionsmaximum bei 350 m μ

Daß hier sowohl p-dotiertes als auch n-dotiertes γ -Al₂O₃ die Adsorptionsfreudigkeit in der gleichen Richtung beeinflussen, das heißt daß die Adsorption nur durch die Leitfähigkeit beeinflusst wird, ganz gleich ob es sich um Elektronen- oder Defektelektronenleitung handelt, deutet darauf hin, daß es sich um eine andere Art Adsorption handeln muß, als die zuvor beschriebene.

Abb. 24, 24a zeigen die Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit und der Endkonzentration bei der Sättigung. Je größer die Leitfähigkeit ist, desto kleiner ist der Wert der Konzentration, bei dem die Sättigung eintritt also desto größer der Adsorptionskoeffizient b in Gl.(4). Tabelle 7 gibt die Werte für die Leitfähigkeit nach Foitzigk sowie die entsprechende Lösungskonzentration bei der unimolekularen Sättigung.

Eine Erklärung dieser Abhängigkeit auf Grund von Randschichtbildungen auf der Katalysatoroberfläche zu geben, würde hier zu weit führen. HAUFFE & ENGELL (Lit. 68) diskutierten zwar dieses Problem für die Adsorption von Sauerstoff an Zinkoxyd, wobei sie beim Überschußleiter von entstehenden Raumladungen ausgehen, die eine Ausweitung der Randschicht zur Sperrschicht

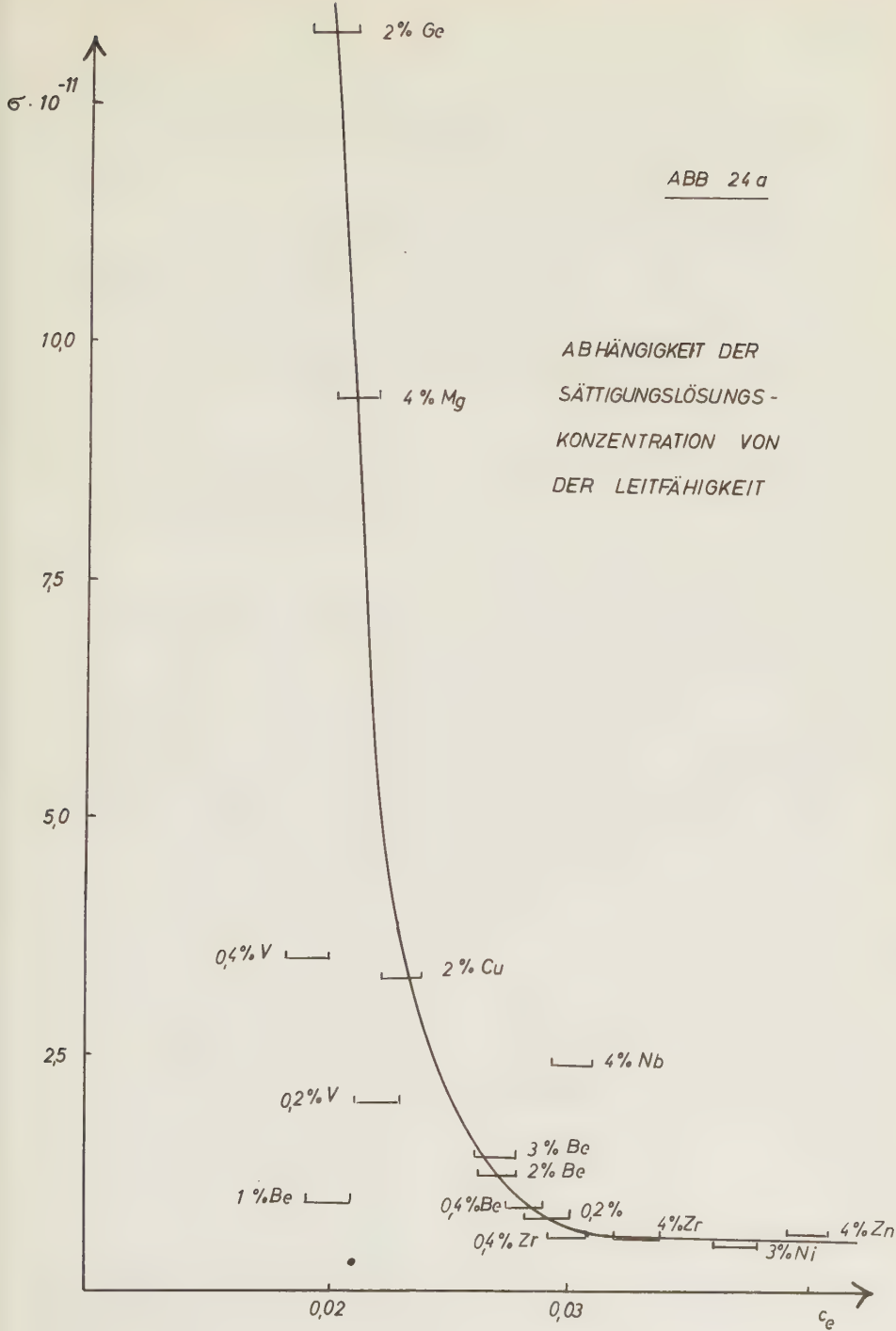


ABB 24 a

ABHÄNGIGKEIT DER
SÄTTIGUNGSLÖSUNGS -
KONZENTRATION VON
DER LEITFÄHIGKEIT

bewirken, weil die quasifreien Elektronen abfließen und positive Störstellen zurückbleiben.

Auch eine Randschichtbildung, d.h. die Wanderung der Defektelektronen zur Oberfläche oder Abzug der negativen Elektronen aus dieser, auf Grund von ausgezeichneten Energielagen der Elektronen an der Oberfläche, wie sie von MOTT (Lit. 69) vertreten wird, könnte eine solche Adsorption zur Folge haben.

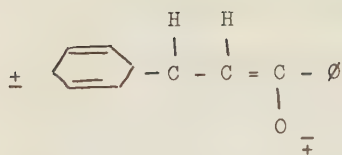
SUHRMANN (Lit. 70) beschreibt mit der Messung von Elektronenaustrittsarbeiten bei der Adsorption an Metallen eine weitere Möglichkeit.

Werden nämlich am Katalysator Fremdmoleküle adsorbiert, so gerät deren Elektronenhülle in den Bereich der an der Katalysatoroberfläche vorhandenen elektrischen Kraftfelder und wird je nach deren Stärke und der Beeinflußbarkeit der Elektronenhülle in verschiedenartiger Weise mehr oder weniger stark verändert. Je nach dem Grad der Elektronenverschiebung von den adsorbierten Molekülen nach der Katalysatoroberfläche oder umgekehrt, bildet sich eine Schicht von mehr oder weniger großen Dipolmomenten aus.

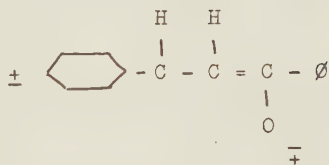
Tritt eine solche Elektronenverschiebung im Benzalaceton auf, so bedeutet dies, daß die eine oder andere Resonanzform mehr bevorzugt wird:

Tabelle 7: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lösungskonzentration, bei der die Sättigung eintritt.

Adsorbens	Lösungskonz. bei Sättigung	Leitfähigkeit bei 550 °C
γ -Al ₂ O ₃ + 0,2 % V ₂ O ₅	0,022 mg/ml	2,0 · 10 ⁻¹¹ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
+ 0,4 % V ₂ O ₅	0,019	3,5
+ 2 % V ₂ O ₅	0,014	53,6
+ 3 % V ₂ O ₅	0,012	86,2
+ 0,2 % BeO	0,029	0,85
+ 0,4 % BeO	0,028	0,9
+ 1 % BeO	0,020	0,95
+ 2 % BeO	0,027	1,22
+ 3 % BeO	0,027	1,4
+ 0,2 % ZrO ₂	0,026	0,6
+ 0,4 % ZrO ₂	0,030	0,6
+ 1 % ZrO ₂	0,014	0,6
+ 3 % ZrO ₂	0,030	0,6
+ 4 % ZrO ₂	0,033	0,6
+ 4 % Nb ₂ O ₅	0,030	2,8
+ 2 % GeO ₂	0,020	13,4
+ 4 % Li ₂ O	0,006	150,0
+ 4 % MgO	0,021	9,4
+ 2 % Cu	0,023	3,3
+ 3 % NiO	0,037	0,5
+ 4 % ZnO	0,040	0,6
+ 3 % SiO ₂	0,025	0,9
γ -Al ₂ O ₃ rein	0,027	



Oberfläche - - - - -



Oberfläche + + + + +

Da dabei wohl eine Anziehung, aber nicht eine chemische Bindung des Benzalacetophenons an der Katalysatoroberfläche bewirkt wird, wobei also die Struktur des Adsorptivs nicht wesentlich beeinflusst wird, ließe dies eine Absorption bei 350 mμ zu.

Wir kommen hier also zu detaillierteren Aussagen, als man sie bei der Diskussion der Adsorption an Crackkatalysatoren machen konnte.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Farbstoffadsorption die aktiven Zentren von Si-Al Katalysatoren und dotierten γ -Al₂O₃ Katalysatoren untersucht.

Aus der Adsorption von Benzalacetophenon und Antrachinon in benzolischer Lösung an Si-Al-Crackkatalysatoren (msA-3, F-1, B 926) wurden die Adsorptionsisothermen ermittelt und daraus die spezifische Bedeckung des Katalysators berechnet. Mit den aus der BET-Methode bestimmten geometrischen Oberflächen konnte eine prozentuelle Farbstoffbedeckung zwischen 0,5 und 4 % der Gesamtoberfläche ermittelt werden. Durch die Vergiftung der aktiven Zentren mit Wasser und mit Butylamin wurde eine wesentliche Verringerung der Adsorptionsmöglichkeit festgestellt.

Für dotierte γ -Al₂O₃-Proben wurde eine ähnlich große spezifische Bedeckung gefunden. Zwar ist die adsorbierte Menge wesentlich geringer, da aber auch die BET Oberfläche nur etwa den fünften Teil der Oberfläche der Crackkatalysatoren erreicht, ergeben sich prozentuelle Bedeckungen bis 8 % der Gesamtoberfläche.

Ein sehr interessanter Zusammenhang konnte zwischen der Leitfähigkeit der dotierten γ -Al₂O₃ Proben und dem Wert der Lösungskonzentration, bei dem die unimolekulare Sättigung eintritt, gefunden werden.

Es stellt sich heraus, wenige Ausnahmen ausgenommen: Je größer

die Leitfähigkeit, desto kleiner ist der Wert der Lösungskonzentration, bei dem Sättigung eintritt.

Bei Reflexionsmessungen konnte bei hochgetrockneten Si-Al Katalysatoren neben dem bei wasserhaltigem Crackkatalysator auftretendem Maximum zwischen 340 - 360 μ eine zweite Bande bei 410 μ gemessen werden. Diese Bande, die der konjugierten Säure des Benzalacetophenons entspricht, konnte einer Carboniumionstruktur des Benzalacetophenons zugeschrieben werden.

Bei Reflexionsmessungen an dotierten γ -Al₂O₃ Proben konnten trotz größter Trocknung kein Maximum bei 410 μ aufgefunden werden. Für diese Tatsache wurden folgende Möglichkeiten diskutiert: Entweder konnte γ -Al₂O₃ nicht genügend getrocknet werden, oder es handelt sich hier um schwächere Zentren, die nicht imstande sind, Benzalacetophenon als seine konjugierte Säure zu adsorbieren.

Das bei γ -Al₂O₃ bei 350 μ gefundene Maximum, das der Adsorption als Base entspricht, konnte einer Dipolwechselwirkung zwischen Adsorbens und Katalysator zugeschrieben werden.

VII. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- | | |
|--|--|
| 1.) H. Pines | J. Am.Chem.Soc. 55, 3892 (1933) |
| 2.) V. N. Ipatieff
H. Pines
R. E. Schaad | J. Am.Chem.Soc. 56, 2696 (1934) |
| 3.) C. Matignon
H. Moreu
M. Dode | Bull. Soc. Chim. 2, 1169 (1935) |
| 4.) A. Gillet | J. Am.Chem.Soc. 29, 192 (1920) |
| 5.) J. A. Norton | Chem. Revs. 31, 319 (1942) |
| 6.) E. A. Naragon | Ind. Eng. Chem. 42, 2590 (1950) |
| 7.) S. Goldwasser
H. S. Taylor | J. Am.Chem.Soc. 61, 1762 (1939) |
| 8.) H. Adkins
A. K. Roebeek | J. Am.Chem.Soc. 70, 4041 (1941) |
| 9.) G. C. Bailey
V. C. F. Holm
D. M. Blackburn | Div. of. Petr. Chem. of the
Am. Chem. Soc. Vol. 2, 1 (1957) |
| 10.) Y. Trambouze | Comp. rend. 236, 1261 (1953) |
| 11.) C. J. Plank | Anal. Chem. 24, 1304 (1952) |
| 12.) C. Walling | J. Am.Chem.Soc. 72, 1164 (1950) |
| 13.) O. Johnson | J. Phys. Chem. 41, 2564 (1949) |
| 14.) H. A. Benesi | J. Am.Chem.Soc. 78, 5490 (1956) |
| 15.) E. Weitz | Ang. Chem. 66, 658 (1954) |
| 16.) G. Kortüm | Ang. Chem. 70, 651 (1958) |
| 17.) Thomas & Ahlberg | US. Pat. 2.229.353 |
| 18.) C. L. Thomas | Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949) |
| 19.) M. W. Tamele & W. Ryland | US. Pat. 2.469.314 |
| 20.) M. W. Tamele | Disc. Far. Soc. 8, 270 (1950) |
| 21.) J. N. Brønsted | Rec.Trav.Chim. 42, 718 (1932) |
| 22.) G. N. Lewis | J. Franklin.Inst.3, 226 (1938) |

- 23.) J. N. Brønsted
T. M. Lowry Chem. Ind. Eng. 42, 43 (1923)
- 24.) H. A. Staab Einf. in die th. Chemie
Verlag Chemie (1959)
- 25.) J. Bjerrum Ang. Chem. 63, 527 (1951)
- 26.) L.P.Hammet
A.J.Deyrup J.Am.Chem.Soc. 54, 2721(1932)
- 27.) G.N.Lewis
J. Bigeleisen J.Am.Chem.Soc. 65,1144 (1943)
- 28.) E.Hückel Adsorption und Kapillarkonden-
sation, Leipzig (1928)
- 29.) A.Gläser HB Exp.Physik 8, 2 (1928)
- 30.) G.-M.Schwab Katalyse vom Standpunkt der
chem.Kinetik, Berlin (1931)
- 31.) E.Cremer & S.Flügge Z.Phys.Chem. 41, 453 (1938)
- 32.) H.Freundlich Kapillarchemie I, 4.Auflage
Leipzig (1930)
- 33.) O.Ehrbacher Ref. Z.Ang.Chem. 51,513 (1938)
- 34.) G.-M.Schwab
H.Schultes Angew.Chem. 45,341 (1932)
- 35.) G.Kortüm & H.Schöttler Z.Elektrochem. 57,353 (1953)
- 36.) P.Kubelka & F.Munk Z.techn.Ph. 12, 593 (1931)
- 37.) H.J. de Boer Z.Phys.Chem.B 15,281 (1932)
- 38.) S.Brunauer
P.H.Emmet
E.Teller J.Am.Chem.Soc. 60,309(1938)
- 39.) J.Foitzick Dissertation München (1961)
Phys.Chem.Inst.der Univ.Mchn.
- 40.) H.A.Benesi J.Phys.Chem. 61,970 (1957)
- 41.) A.G.Evans u.a. Disc.Farad.Soc. 8,302 (1950)
J.Chem.Soc. 104 (1957)
- 42.) A.N.Webb Ind.Eng.Chem. 49,261 (1957)
- 43.) H.P.Leftin Ind.Eng.Chem.
- 44.) F.Dörr Technische Hochschule
München, Private Mitteilung

- 45.) T. H. Milliken
G. A. Mills
A. G. Oblad
Disc. Far. Soc. 8, 279, (1950)
- 46.) R. C. Hansford
Advances in Cat. Vol IV
Acad. Press Inc. N.Y. (1952)
- 47.) R. G. Haldemann
P. H. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 78, 2917 (1956)
- 48.) G. Hesse & O. Sauter
Naturwissensch. 34, 250
- 49.) G. A. Miller
S. Weller
S. G. Hindin
T. H. Milliken
Z. El. Chemie 60, 823, (1956)
- 50.) Cromwell & Johnson
J. Am. Chem. Soc. 65, 316 (1943)
- 51.) G. Scheibe
Ber. Chem. Ges. 57, 1330 (1924)
- 52.) F. C. Whitmore
J. Am. Chem. Soc. 54, 3274 (1932)
- 53.) G. Kortüm & J. Vogel
Chem. Ber. 93, 706 (1960)
- 54.) G. Kortüm
J. Vogel
W. Braun
Ang. Chemie 70, 651 (1958)
- 55.) P. Kastner
Dissertation München (1957)
Phys.-Chem. Inst. d. T. H.
- 56.) R. P. Eischens
W. A. Pliskin
Advances in Cat. X, 27 ff (1958)
- 57.) W. Hunsmann
HB Katalyse IV, 413 (1943)
- 58.) E. Koberstein
Z. El. Chemie 64, 906 (1960)
- 59.) F. E. Kondon
Catalysis VI, 114 (1958)
- 60.) B. S. Greenfelder
Chemistry of Petr. Hydrocarbon II
S. 137, N.Y. (1955)
- 61.) H. Pines & W. O. Haag
J. Am. Chem. Soc. 82, 2471 (1960)
- 62.) J. H. de Boer
Z. Anorg. Chemie 70, 383 (1958)
- 63.) E. Weitz
J. Singer
F. Schmidt
Z. El. Chemie 46, 222 (1940)
- 64.) G.-M. Schwab
E. Schneck
Z. Phys. Chem. NF 18, 206 (1958)
- 65.) K. Hauffe u. a.
Reaktionen in und an festen
Stoffen, S. 143, Springer (1955)

- | | |
|------------------------------|--|
| 66.) I. V. Niculescu | C. A. 53, 21102 (1959) |
| 67.) E. I. W. Verwey | Z. Kristallorg. (4)
94, 317 (1935) |
| 68.) K. Hauffe & K.J. Engell | Z. Elektrochem. 56, 366 (1952) |
| 69.) N. F. Mott | Semi-conducting Materials 1
London (1951) |
| 70.) R. Suhrmann | Z. Elektrochem. 56, 351 (1952) |

Lebenslauf

Am 18. September 1935 wurde ich, Barbara-Christa Dadlhuber, als Tochter des Kaufmanns Eduard Dadlhuber und seiner Frau Barbara in München geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Nürnberg und Gunzenhausen, trat ich im Herbst 1946 in das Mädchenrealgymnasium der Armen Schulschwestern am Anger in München ein, wo ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Im Winter 1954/55 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München mit dem Studium der Physik. Während der Semesterferien war ich in verschiedenen Industriebetrieben als Praktikantin und Werkstudentin tätig. Im Juli 1957 legte ich die Diplomvorprüfung für Physiker ab.

Im Frühjahr 1958 erhielt ich von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab am Institut für Physikalische-Chemie der Universität München einen Arbeitsplatz, wo ich zuerst eine Diplomarbeit und anschließend diese Dissertation anfertigte.

